



TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
Fakulta mechatroniky, informatiky
a mezioborových studií ■

PŘÍPRAVA MAGNETICKÝCH NANOČÁSTIC SE STRUKTUROVANÝM POVRCHEM

Bakalářská práce

Studijní program: B3942 – Nanotechnologie

Studijní obor: 3942R002 – Nanomateriály

Autor práce: **Michal Tregler**

Vedoucí práce: RNDr. Michal Řezanka, Ph.D.





TECHNICAL UNIVERSITY OF LIBEREC
Faculty of Mechatronics, Informatics
and Interdisciplinary Studies ■

ENGINEERING THE STRUCTURED SURFACE ON MAGNETIC NANOPARTICLES

Bachelor thesis

Study programme: B3942 – Nanotechnology

Study branch: 3942R002 – Nanomaterials

Author: **Michal Tregler**

Supervisor: RNDr. Michal Řezanka, Ph.D.



ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Michal Tregler**
Osobní číslo: **M11000058**
Studijní program: **B3942 Nanotechnologie**
Studijní obor: **Nanomateriály**
Název tématu: **Příprava magnetických nanočástic se strukturovaným povrchem**
Zadávací katedra: **Katedra chemie**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Vypracovat literární rešerši o možnostech přípravy a modifikace magnetických nanočástic.
2. Připravit magnetické nanočástice se strukturovaným povrchem.
3. Charakterizovat připravené nanočástice fyzikálně-chemickými metodami.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

1. L.H.Reddy, J.L.Arias, J.Nicolas, P.Couvreux : Chem. Rev. 2013, doi.org/10.1021/cr300068p.
2. A.-H.Lu, E.L.Salabas, F.Schüth: Angew.Chem. Int.Ed. 2007, 46, 1222-1244.

Vedoucí bakalářské práce:

RNDr. Michal Řezanka, Ph.D.

Katedra chemie

Datum zadání bakalářské práce:

4. dubna 2013

Termín odevzdání bakalářské práce:

16. května 2014



prof. Ing. Václav Kopecký, CSc.
děkan



prof. Ing. Josef Šedlbauer, Ph.D.
vedoucí katedry

V Liberci dne 4. dubna 2013

Prohlášení

Byl jsem seznámen s tím, že na mou bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé bakalářské práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li bakalářskou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Bakalářskou práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé bakalářské práce a konzultantem.

Současně čestně prohlašuji, že tištěná verze práce se shoduje s elektronickou verzí, vloženou do IS STAG.

Datum:

Podpis:

Poděkování

Nejprve bych rád poděkoval svému vedoucímu bakalářské práce panu **RNDr. Michalu Řezankovi, Ph.D.** za vedení a usměřňování při vypracovávání bakalářské práce a také svému konzultantovi **prof. Ing. Ivanu Stiborovi, CSc.** za trpělivost a čas, který mi věnoval.

Svůj dík bych rád také vyjádřil spolupracovníkům z laboratoří **CxI** a celé **KCH**, za cenné experimentální rady a poskytnutí potřebného prostoru.

Zvláštní poděkování patří i **Mgr. Janě Karpíškové** za osobní přístup k řešení problémů všeho druhu a **Ing. Pavlu Kejzlarovi** za všechny snímky SEM, které se nám podařilo vytvořit.

Abstrakt

Bakalářská práce pojednává o problematice spojené se syntézou funkcionalizovaných magnetických nanočástic Fe_3O_4 . V teoretické části jsou popsány základní i pokročilé principy přípravy a následné funkcionalizace magnetických nanočástic.

Experimentální část je věnována především přípravě a stabilizaci magnetických nanočástic Fe_3O_4 . Dále také jejich důkladnému potažení silikátem, jako nezbytný krok další funkcionalizace. Velký důraz je kladen na homogenní rozptýlení a stabilizaci nanočástic v roztoku po delší dobu. Přínosem je využití vlastností magnetických nanočástic při řešení problémů zejména spojených s revitalizací životního prostředí.

Klíčová slova:

magnetické nanočástice, Fe_3O_4 , funkcionalizace.

Abstract

This bachelor thesis deals with the synthesis of functionalized magnetic nanoparticles made from Fe_3O_4 . The basic and advanced principles of preparation and subsequent functionalization of magnetic nanoparticles are described in the theoretical part.

The practical part is mainly focused on the preparation and stabilization of Fe_3O_4 magnetic nanoparticles. The stabilization of nanoparticles is accomplished by thorough silica coating, which is the inevitable step for the further functionalization. The main stress is laid on the preparation of homogeneous dispersion and prolonged stability in the solution. The magnetic nanoparticles application can be seen, among others, in their role in the environment revitalization.

Keywords:

magnetic nanoparticles, Fe_3O_4 , functionalization.

Obsah

Seznam zkratk	9
1. Úvod.....	10
2. Teoretická část	11
2.1 Vlastnosti magnetických nanočástic	11
2.1.1 Mezní hodnota stejné magnetizace u jednotlivých oblastí	11
2.1.2 Superparamagnetický jev	11
2.1.3 Povrchový jev	12
2.2 Syntéza magnetických nanočástic	13
2.2.1 Teorie mechanismu syntézy	13
2.2.2 Podvojně srážení.....	15
2.2.3 Příprava uvnitř micel	16
2.2.4 Hydrotermální a solvotermální syntéza	16
2.2.5 Tepelný rozklad / redukce	18
2.3 Stabilizace magnetických nanočástic	20
2.3.1 Stabilizace povrchovou oxidací.....	21
2.3.2 Amfifilní micely	21
2.3.3 Polymerní ligandy	22
2.3.4 Bi-funkcionalizované ligandy	23
2.3.5 Stabilizace silikátem	24
2.3.6 Stabilizace uhlíkem	26
2.4 Aplikace MNPs	27
2.4.1 Průmyslové aplikace.....	27
2.4.2 Biologické aplikace	27
2.4.3 Aplikace v životním prostředí	28
2.4.4 Organické polutanty	29
3. Experimentální část.....	30
3.1 Použité přístroje a chemikálie	30
3.2 Pracovní postupy	30
3.2.1 Příprava MNPs Fe_3O_4 se silikátovým obalem metodou PDSR.....	30
3.2.2 Micelární syntéza MNPs Fe_3O_4	38
3.2.3 Příprava MNPs Fe_3O_4 tepelnou redukcí $\text{Fe}(\text{acac})_3$	39
4. Výsledky a diskuse	43

4.1 Příprava MNPs Fe_3O_4	43
4.1.1 Podvojně srážení.....	43
4.1.2 Micelární syntéza MNPs Fe_3O_4	44
4.1.3 Tepelná redukce $\text{Fe}(\text{acac})_3$	44
5. Závěr	45
Seznam literatury	46

Seznam zkratk

NPs	nanočástice
MNPs	magnetické nanočástice
pH	záporný dekadický logaritmus koncentrace H-iontů
CTAB	cetyltrimethylammoniumbromid
NaDBS	sodium-dodecylbenzensulfonát
PEG	polyethylenglykol
TEOS	tetraethylorthosilikát
SEM	skenovací elektronový mikroskop
PDSR	podvojně srážení (koprecipitace)
RPM	otáčky za minutu
RVO	rotační vakuová odparka

1. Úvod

Magnetické nanočástice zajímají vědce z mnoha vědních oborů. Praktické využití našly v katalýze,¹ biomedicině, magnetické rezonanci,² ukládání dat³ i sanačních technologiích⁴. Vyvinuta byla řada postupů přípravy odlišných struktur magnetických nanočástic, avšak úspěšnost aplikace silně závisí na stabilitě částic za různých podmínek. V závislosti na druhu materiálu mají magnetické nanočástice nejlepší vlastnosti při velikosti 10-20 nm. Nevyhnutelný problém spojený s magnetickými nanočásticemi je vlastní nestabilita po delší dobu. Částice mají sklon tvořit shluky, a tím snižovat svou vysokou povrchovou energii vůči malému objemu. Pro mnohé aplikace je klíčovým krokem vyvinout ochranné postupy chemické stabilizace, například kovových nanočástic, proti degradaci během nebo po syntéze. Existují metody stabilizace organickými látkami, jako jsou povrchově aktivní látky nebo polymery, a také anorganickými stabilizačními obaly, které zahrnují silikáty či uhlíkové vrstvy. Stabilizační látky mohou v mnoha případech funkcionalizovat povrch nanočástic dalšími ligandy pro jejich specifické využití.

2. Teoretická část

2.1 Vlastnosti magnetických nanočástic

Magnetické nanočástice patří mezi jedny z nejvíce zkoumaných nanomateriálů. Magnetické vlastnosti dramaticky závisí na velikosti a stavbě nanočástic. Unikátní vlastnosti těchto materiálů jsou vyvolány dvěma účinky. Efektem velikosti částic, jenž je způsoben množstvím zachycených elektronů uvnitř materiálu a povrchovým účinkem, který je vyvolán souměrným rozbíjením krystalové struktury na hranicích částic.^{5,6}

Magnetické vlastnosti feromagnetických nanomateriálů jsou řízeny dvěma vlastnostmi. Mezní hodnotou stejné magnetizace jednotlivých oblastí (single domain limit) a superparamagnetickou mezí.⁷

2.1.1 Mezní hodnota stejné magnetizace u jednotlivých oblastí

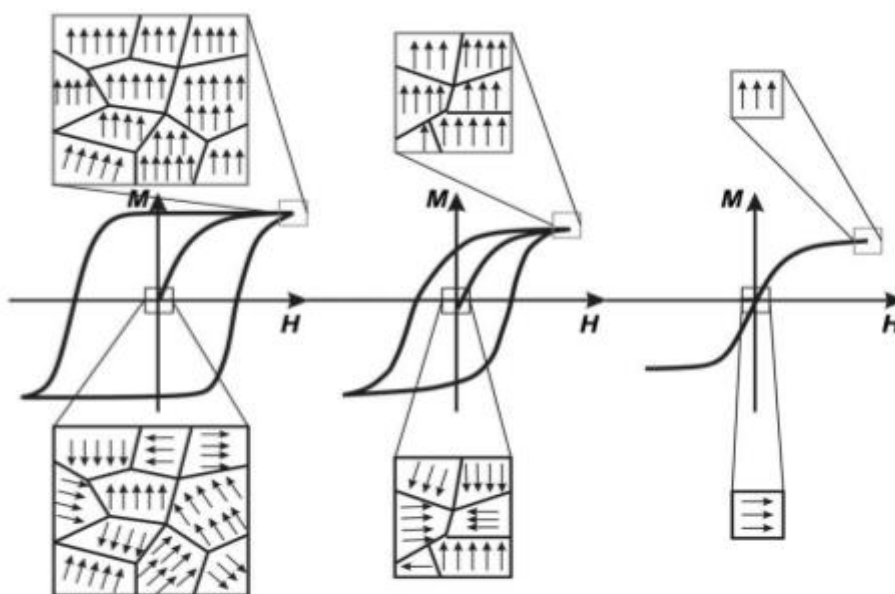
Feromagnetické materiály se obvykle skládají z několika oddělených oblastí, ve kterých jsou všechny magnetické momenty obsažených atomů ve stejném směru. Důvodem takového uspořádání je nižší magnetostatická energie (ΔE_{ms}) materiálu. Díky tomu dochází k rozpadu velkých domén. Vytvoření nových hranic u jednotlivých domén vyžaduje energii (ED), a proto zde dostáváme i limit velikosti NPs. Limit velikosti říká, že energie potřebná pro vytvoření menší domény převyšuje množství energie získané snížením magnetostatické energie. Magnetické nanočástice se srovnatelným a nižším průměrem, než je velikost nejmenších možných magnetických oblastí, se mohou skládat pouze z jednoho směru magnetizace. Výsledkem je zúžení hysterezní křivky (obr. 1).^{8,9}

2.1.2 Superparamagnetický jev

Pro správné pochopení superparamagnetického jevu je důležité vysvětlit magnetickou anizotropní energii ($E(\Theta)$), jenž je vlastní každé částici. Tato energie drží magnetické domény dané částice v jednom směru. $E(\Theta)$ je úměrná součinu $K_a V$ (V - objem částice) a můžeme si ji také představit jako bariéru, která zabraňuje převrácení magnetického momentu. Součin $K_a V$ je obvykle mnohem vyšší, než součin vyjadřující termální energii $k_B T$ nicméně se zmenšením částic dochází ke snížení $K_a V$ k hodnotám přibližně rovným $k_B T$. Výsledkem je, že magnetické momenty jsou schopny měnit libovolně směr. Když $k_B T \geq K_a V$, systém se v takovém případě chová jako

paramagnet. Superparamagnetismus dostaneme, když k magnetickým momentům jednotlivých domén přičteme vlastní moment samotného atomu. V opačném případě $K_A T \geq k_B V$ částice přejde ze superparamagnetického do zablokovaného stavu, ve kterém nedochází k volným změnám směru magnetických momentů. Magnetická blokační teplota je taková, při které platí rovnice $K_A T = k_B V$.^{9,10}

Blokační teplotu T_B můžeme experimentálně stanovit z měření magnetizace vzorku magnetických nanočástic proti vzrůstající teplotě při aplikaci vnějšího magnetického pole. Přesněji lze T_B stanovit metodou ZFC/FC (zero-field-cooled/field-cooled). Vzorek je nejprve ochlazen pod očekávanou blokační teplotu (obvykle 5 K). Následně je přivedeno vnější pole a vzorek postupně zahříván souběžně s měřením magnetizace. Částice jsou zmrazeny z pokojové teploty na teplotu přibližně 5 K, jejich magnetický moment je tudíž rozložen rovnoměrně, a proto je hodnota samotné magnetizace rovna nule. Se vzrůstající teplotou jsou částice schopny natočit magnetický moment ve směru vnějšího magnetického pole. Nárůst magnetizace lze změřit. Maximum ZFC křivky vyznačuje T_B .



Obrázek 1: Ilustrace limitu magnetizace u jednotlivých oblastí.⁸

2.1.3 Povrchový jev

Povrchový jev silně závisí na poměru spinu povrchu částice ku spinu celého objemu. Povrchový jev je výraznější se vzrůstajícím povrchem ve stejném objemu. Symetrické lámání na rozhraní částic vede k různým typům elektronových vazeb, mřížkové konstanty a uspořádání atomů. Jako přímý důsledek je změna magnetických vlastností.¹¹ Povrchový jev může mít za následek snížení magnetizace malých částic.

Například u nanočástic feromagnetických oxidů. Tento jev může být vyvolán různými mechanismy, jimiž jsou například existence magneticky mrtvé vrstvy na povrchu částice nebo vychýlená rotace.⁶ Magnetická anizotropie K_a NPs oxidů železa vzrůstá se snižující se velikostí částic vzhledem k vyššímu příspěvku povrchové anizotropie K_{as} .¹² Např. antiiferomagnetické nanočástice NiO při nižších velikostech vykazují vzrůstající magnetizaci a vyšší magnetickou blokační teplotu. Důvodem je větší množství nekompensovaných povrchových spinů.^{5,13,14}

2.2 Syntéza magnetických nanočástic

Více než 30 let je intenzivně rozvíjen výzkum přípravy magnetických nanočástic (dále jen MNPs) s rozměry 1–100 nm. Vývoj zahrnuje jak základní, tak i aplikovaný výzkum a to hlavně díky využití v technologických aplikacích. Během této doby bylo publikováno množství postupů popisujících přípravu nanočástic různé struktury, fáze a rovnoměrného rozložení.^{15,16,17} MNPs vykazují fyzikální a chemické vlastnosti, které jsou zcela odlišné od výchozích látek. Tyto vlastnosti silně závisí na struktuře a jednotné velikosti nanočástic. Nejvíce používané přípravy jsou: podvojně srážení, tepelný rozklad, hydrotermální syntéza, micelární syntéza a redukce metalo-organických prekurzorů. Příklady nanočástic, které jsou připravovány těmito metodami: oxidy železa Fe_3O_4 a $\gamma-Fe_3O_4$,^{18,19} čisté kovy Fe a Co,²⁰ feromagnetické látky $MgFe_2O_4$, $MnFe_2O_4$ a $CoFe_2O_4$.²¹

2.2.1 Teorie mechanismu syntézy

Klíčový problém přípravy rozptýlených MNPs, je porozumění principům růstu nanokrystalů v roztoku. Hlavní faktory, které řídí tento proces jsou nukleace a růst NPs.^{17,22} Úplnou nukleaci a růstový proces můžeme rozdělit do tří fází podle LaMerova modelu.^{23,24} (obr. 2)

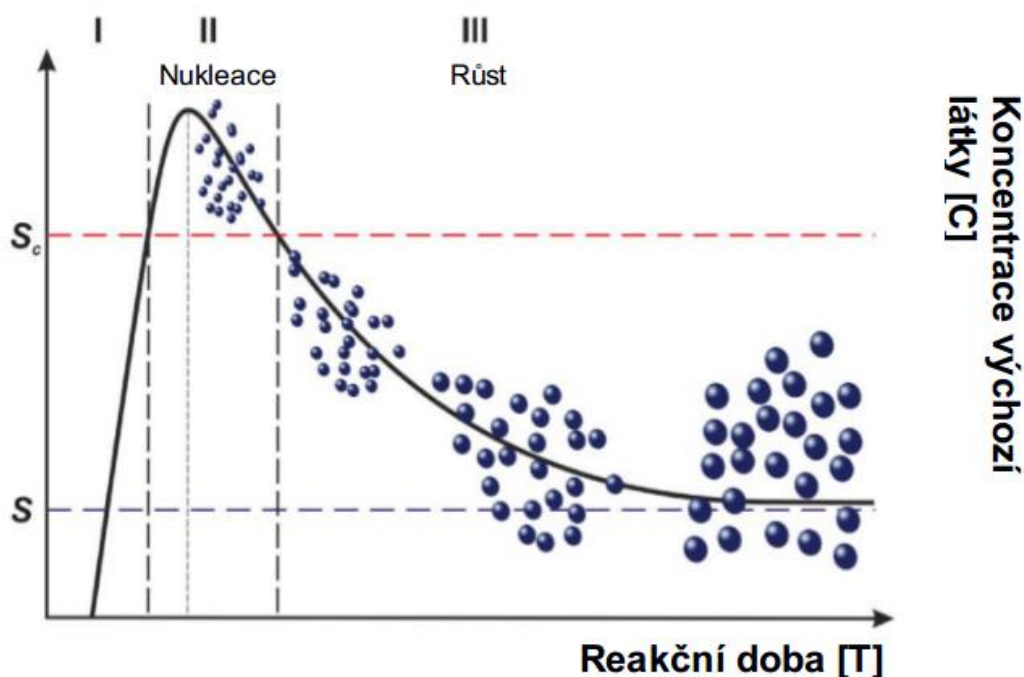
První fáze zahrnuje prudký nárůst koncentrace monomeru, dokud nedosáhne bodu supersaturace (S). Homogenní nukleace nastane v případě, že nejsou přítomny zárodečné krystaly pro iniciaci nukleace heterogenní. Energetická bariéra pro iniciaci homogenní nukleace je značně vysoká, a tak může růst koncentrace monomeru.

Ve druhé fázi dosáhne supersaturace kritické hodnoty (S_c), což znamená, že systém obsahuje dost energie k překročení energetické bariéry. (obr. 2) Následuje proces, který je nejlépe popsán jako začátek nukleace, v jehož důsledku klesne

koncentrace monomeru pod bod (S_c) a další nukleace již není možná. V poslední fázi rostou všechna jádra ve stejném čase, což zapříčiní stejnou velikost částic v celé směsi.

Teorie odvozená pro mikročasticový systém může být aplikována i pro nanočástice. Závěry však musí být hodnoceny s rozvahou. U NPs je povrchová volná energie mnohem vyšší, a proto nemohou být modelové výpočty uvažovány za konstantní.²⁵ Vysoký poměr povrchu a množství atomů u malých NPs vede k extrémně vysoké snaze minimalizovat povrchovou energii. Výsledkem je nekontrolovatelný růst a následná aglomerace NPs.

K prevenci těchto nežádoucích charakteristik se nejčastěji používá molekul povrchově aktivních látek, které působí jako stabilizátory NPs v roztoku. Molekuly povrchově aktivní látky obvykle obsahují hydrofobní uhlovodíkový řetězec s koncovými skupinami, které jsou silně přitahovány k povrchu NPs a obalují je. Mezi často využívané koncové skupiny patří například fosfiny, amino skupiny, thioly a karboxylové kyseliny.



Obrázek 2: LaMerův model zobrazuje oddělení fáze nukleace a růstu během syntézy NPs.

2.2.2 Podvojn  srážení

Jedna z nejvíce preferovaných metod produkce magnetitu (Fe_3O_4), maghemitu ($\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$), a směsi ferritu (MFe_2O_4) NPs je podvojně srážení $\text{Fe}^{\text{II+}}/\text{Fe}^{\text{III+}}$ a dal ších kovových $\text{M}^{\text{II+}}$ solí (např. chloridy, sulfáty, dusičnany) ve vodn m roztoku přidáním báze.²⁶ Produkty reakcí podvojn ho srážení a speci ln  t ch, kter  jsou připraveny při nebo blízko pokojové teplotě, jsou často velmi málo krystalick , či  pln  amorf  a vyžadují jako n sledn  krok   h n .   h n m však dochází nevyhnuteln  ke shlukování částic. Proveden  reakce podvojn ho srážení při vyšší teplotě (50–100  C) automaticky vede ke kondenzaci vysrážených kovových hydroxidů do formy krystalických kovových oxidů.²⁷ Závisí při tom na aniontu solí základních látek, teplotě, poměru $\text{Fe}^{\text{II+}}/\text{Fe}^{\text{III+}}$ a pH. NPs rozdílných velikostí, slo en  a struktury mohou být reprodukovány s vysokou  sp  n st . Protože NPs Fe_3O_4 mají velk  sklon k oxidaci a rozkladu ve vodn m prostředí,  ast m krokem při přípravě NPs je kontrolovan  oxida n  proces na stabilnější ($\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$). Lepší dispersibilitu ve vodě může být dosaženo okyselen m povrchu pomocí koncentrovan  kyseliny dusi n , či přidáním solí kyseliny vinn . Vytvoříme tak stabilní NPs v kysel m i z sadit m prostředí. Hlavn  výhody této metody jsou vysok  reprodukovatelnost, vysok  výtěžek a možnost nastaven  veškerých parametrů. P  v  z těchto důvodů může být tato metoda zaj mav  i pro p  myslov  aplikace.

Velkou nevýhodou může být  patn  řiditeln  rovnom rn  distribuce NPs. Magnetizace závisí na velikosti NPs a rovnom rn  distribuce je hlavn  podmínkou dalšího využití.   ste n  kontroly rovnom rn  distribuce m  e být dosaženo přidáním organického stabilizátoru, jako polyvinyl pyrrolidon (PVP) nebo polyvinyl alkohol (PVA), jenž pokryje povrch NPs během syntézy. Stabilizační efekt organických aniontů, jako jsou karboxylov  a hydroxylov  skupiny, na tvorbu železných oxidů a oxyhydroxidů, je popsán v kapitole 3. Nejpoužívanějším stabilizátorem je v současnosti kyselina olejov .²⁸

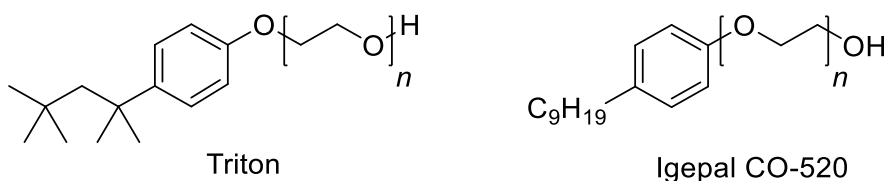
Efekt organických iontů na tvorbu kovových oxidů či oxyhydroxidů m  e být popsán dvěma mechanismy: i) chelac  kovových iontů můžeme předcházet nukleaci, a to vede k tvorbě v t    částic, protože počet vytvořených jader je mal  a systém je ovl dan  růstem částic. ii) adsorpce organických stabilizátorů na krystaliza n  jádra. Růst částic tak může být inhibován, což vede k produkci malých NPs.¹⁰

2.2.3 Příprava uvnitř micel

Další možností přípravy magnetických NPs je použití micel jako tzv. nanoreaktorů u vratné mikroemulze. Mikroemulze jsou termodynamicky stabilní izotropní disperze dvou nemísitelných kapalin, ve kterých jsou obě fáze odděleny mono nebo dvojvrstvou povrchově aktivních molekul.²⁹ Speciální druh disperze je 2fázová mikroemulze, v níž je vodná fáze rozptýlena jako mikrokapičky (typicky 1-50 nm v průměru) v nepochápné uhlovodíkové fázi.

Kapky vody jsou obklopeny stabilizační monovrstvou povrchově aktivní látky. Rozměry připravovaných nanočástic silně závisí na velikosti micel. Klíčový krok je tedy nastavení poloměru tvořených micel. Experimenty dokazují, že velikost reversních mikrokapiček může být nastavena různým molárním poměrem vody a povrchově aktivní látky.³⁰ Při správném nastavení okolních podmínek lze dosáhnout přesného nastavení velikosti micel.

V míchané reversní mikroemulzi micely stále plynule vznikají, srážejí se a rozpadají. Proto reakční systém, obsahující dva nebo více prekursorů v jednotlivých kapkách vody, vede k dokonalému smísení reaktantů a může iniciovat reakci.³¹ Struktura nanokapičky je velmi často organizována při pokojové teplotě, ale může být také urychlena zahříváním organického rozpouštědla. Po ukončení reakce je produkt izolován rozbitím micel za použití odlišného rozpouštědla, jako je metanol či aceton a následnou centrifugací. Obvykle používané povrchově aktivní látky jsou buď iontové, například CTAB, NaDBS nebo neiontové, např. Igepal CO-520, Triton X-100. (obr. 3)

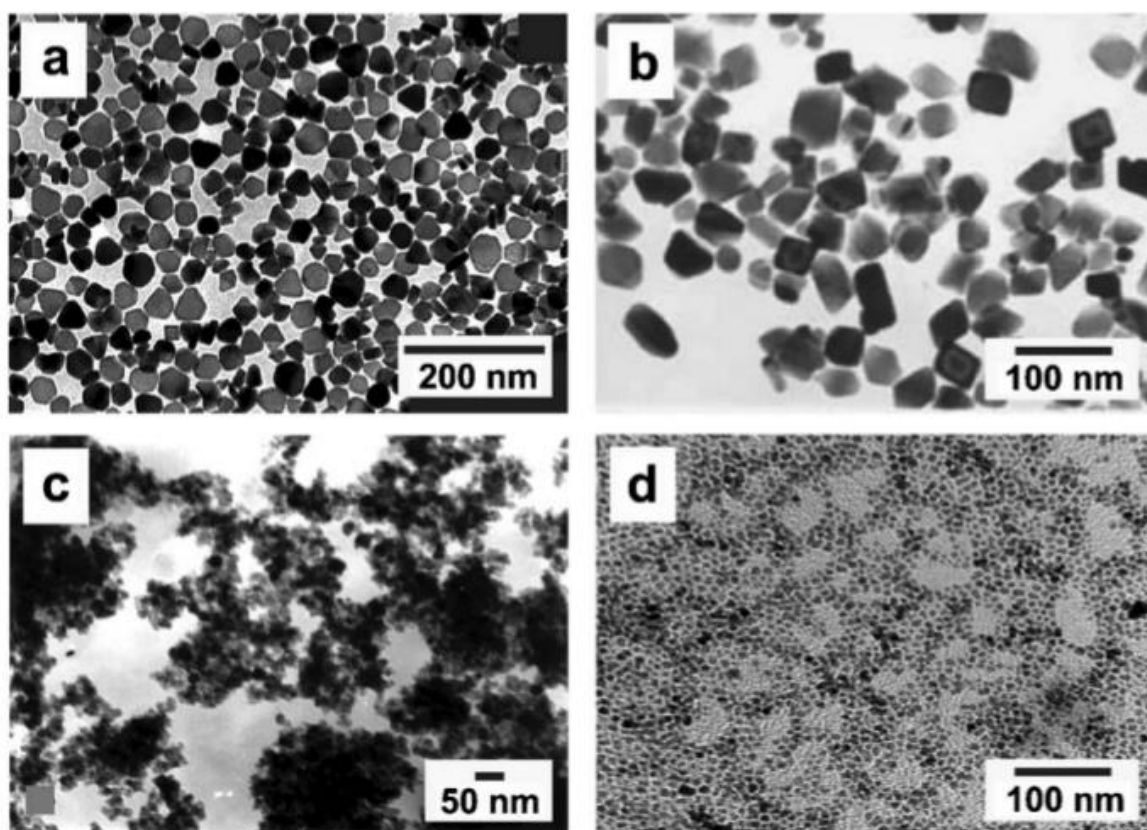


Obrázek 3: Struktura použitých povrchově aktivních látek.

2.2.4 Hydrotermální a solvotermální syntéza

Hydrotermální syntéza je používána k přípravě velmi různorodých nanomateriálů.³² Smyslem použití hydrotermální syntézy je přivést reakční směs k teplotě vyšší, než je bod varu vlastního rozpouštědla. Toho dosáhneme využitím autoklávy. V některých případech je rozpouštědlo ohřáto nad kritický bod, a tak se stává superkritickou kapalinou. Velmi viskózní superkritická kapalina je schopna rozpustit sloučeniny, které mají velmi nízkou rozpustnost za normálních podmínek.³³ U mnoha

případů není nezbytné zahřátí rozpouštědla nad kritický bod, protože rozpustnost a reaktivita kovových komplexů a solí je vysoká dostatečně i pod kritickými podmínkami. Solvotermální syntéza dovoluje připravit mnoho anorganických nanomateriálů při teplotách nižších, než u tradičních reakcí pevných látek. Podobně jako u podvojně srážecích reakcí můžeme stabilizačními molekulami kontrolovat tvar částic a významně zúžit velikostní rozložení částic. Hlavní výhodou v porovnání s ostatními nízko teplotními procesy, jako např. podvojně srážení, je velmi vysoká krystalinita výsledného nanomateriálu.



Obrázek 4: Magnetické NPs připravené hydrotermálními a solvotermálními reakcemi. (a) γ - Fe_2O_3 NPs připravené z $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ dusičnanu železitého v etanolu, (b) Mn_3O_4 NPs syntetizovány z KMnO_4 ve směsi etanolu a vody, (c) ZnFe_2O_4 NPs připravené ze zinku a chloridu železitého v bazickém prostředí, (d) NiFe_2O_4 NPs, které byly připraveny z dusičnanů kovů ve směsi vody a toluenu a následně stabilizované kyselinou olejovou.³⁴

Solvotermální syntéza magnetických NPs umožňuje vycházet z rozdílných základních látek. Fe_3O_4 NPs s nastavitelnou velikostí byly připraveny při

hydrotermálních podmínkách použitím $\text{FeCl}_{2.4}\text{H}_2\text{O}$ a amoniaku. Velikost částic zde může být kontrolována změnou reakčních podmínek.³⁵ (obr. 4)

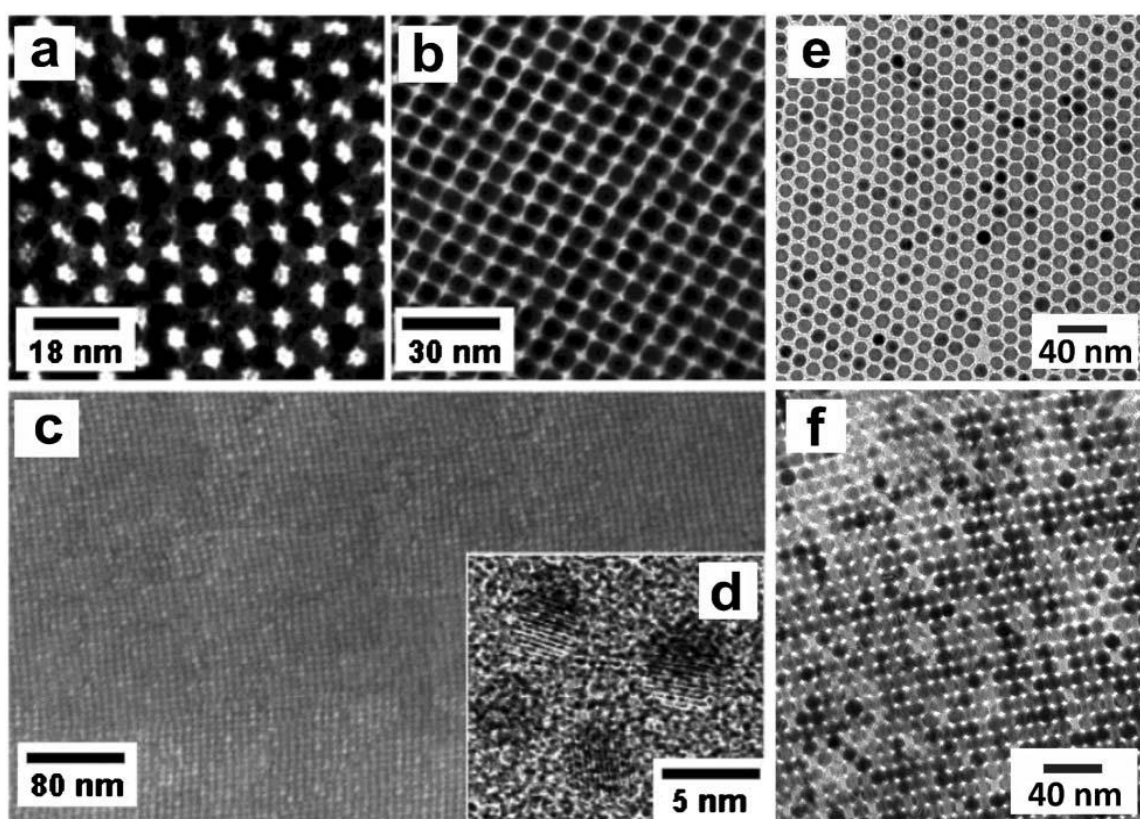
2.2.5 Tepelný rozklad / redukce

Z hlediska reprodukovatelnosti, vysoké krystalinity a rovnoměrného rozložení velikosti magnetických NPs se jako nejlepší metoda ukazuje tepelný rozklad metalo-organických sloučenin nebo také redukce kovových solí v přítomnosti vysokovroucího nepolárního rozpouštědla a molekul povrchově aktivní látky. Důležitou podmínkou produkce monodispersních nanočástic je oddělení nukleace a růstu podle LaMerova modelu (obr. 2).²³ Toho můžeme dosáhnout řízením základních experimentálně zjištěných parametrů jako jsou: reakční teplota, doba zahřívání, koncentrace prekursorů a povrchově aktivních látek. Krátká nukleace může být jednoduše iniciována dvěma cestami. Jedná se o přidání chladné vstupní látky do horké směsi rozpouštědla a povrchově aktivní látky nebo o zahřátí směsi, která obsahuje všechny komponenty při stejných podmínkách.

První metoda je založena na samovolné tvorbě mnoha jader ihned po přidání výchozí látky. Druhá možnost zahrnuje smísení všech reaktantů při pokojové teplotě a následné zahřátí, dokud nedosáhne vstupní látka rozkladné teploty. Rozklad nemusí nezbytně vést k tvorbě jader, protože přesné oddělení nukleace a růstu je velmi obtížné. V některých případech vede rozklad molekul vstupních látek k tvorbě molekulárních aglomerátů, které mohou být použity jako monomery pro výrobu NPs. Příměrně roste množství shluků s teplotou, dokud není dosaženo kritického bodu supersaturace. Výsledkem je velké množství vytvořených jader. Teplota roste pomalu, a nedochází proto k výraznému růstu shluků. Všechny částice rostou ve stejném poměru, jakmile reakční směs dosáhne teploty, která dovoluje přiměřený růst. Tato skutečnost vede k homogenní distribuci NPs.²⁰ Ve většině případů může být růst částic zastaven prudkým snížením teploty. Pro tvorbu nanočástic touto cestou je standardní odchylka (σ) velikosti částic okolo 10 %.

Mezi magnetickými nanomateriály vykazují NPs kovů vyšší hodnoty magnetismu než oxidy kovů. Při syntéze NPs kovů jsou jako prekurzory používány nulmocné kovy (např. karbonyly kovů).^{36,37} Mastné kyseliny, aminy s dlouhým uhlovodíkovým řetězcem a thioly jsou hojně využívány jako povrchově aktivní látky při stabilizaci připravených částic proti oxidaci a aglomeraci. Například Alavisatosův³⁸ kolektiv byl schopen připravit monodispersní ϵ -Co NPs rychlou pyrolýzou dikobaltu

oktakarbylu $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ v přítomnosti směsi povrchově aktivních látek, zahrnující kyselinu olejovou, kyselinu laurovou a trioktylfosfan. Velikost částic může být řízena v rozmezí mezi 3-17 nm nastavením poměru povrchově aktivní látka/výchozí látka, teploty a správným časem smísení. Fe NPs byly připraveny obdobnou metodou. Vytvořit kovové nanočástice se podařilo i redukcí kovových solí s vhodnými redukčními činidly, mezi které můžeme zařadit například hydridy, alkoholy. (obr. 5) Zahříváním kovových komplexů v přítomnosti aktivní látky je vytvořen nový komplex povrchově aktivní látky a kovu. S touto myšlenkou byla navržena nová strategie výroby NPs.^{14,21,39}

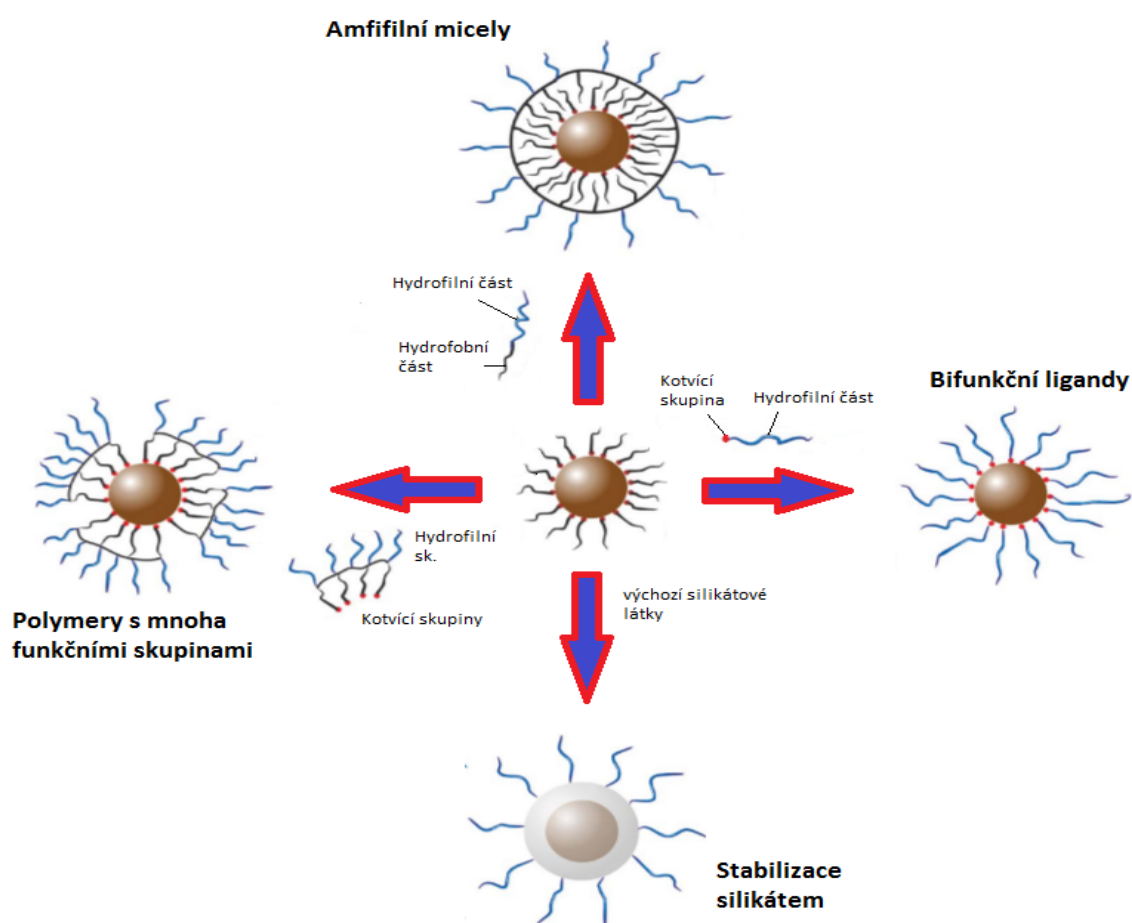


Obrázek 5: NPs připravené termálním rozkladem nebo redukcí výchozích látek.³⁴ (a),(b) obrázky TEM $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$ NPs, (c) HR-SEM 180 nm široká vrstva, která sestavena z 4 nm $\text{Fe}_{52}\text{Pt}_{48}$ NPs, (e),(f) monodisperzní MnO NPs připravené z oleátu manganatého.

Přímým použitím předpřipravených komplexů dosáhneme snadnější kontroly reakčního procesu. Touto cestou získáme NPs s vysokou krystalinitou a rovnoměrným rozložením velikostí.

2.3 Stabilizace magnetických nanočástic

Ačkoliv je známo množství postupů výroby magnetických nanočástic, musíme se také zaměřit na jejich následnou stabilizaci, a tak zamezit vzájemnému shlukování a srážení. (obr. 6) U většiny aplikací je stabilita magnetických nanočástic klíčový požadavek. Zejména čisté kovy jako Fe, Co a Ni a jejich slitiny snadno podléhají oxidaci za přístupu kyslíku. Rychlost oxidace navíc roste se snižující se velikostí částic kovu, a proto je nezbytné vynalézt efektivní postup zvýšení stability magnetických nanočástic. Obalení nanočástic vrstvou neproniknutelnou pro kyslík je zatím nejúčinnější metodou.¹⁰



Obrázek 6: Odlišné způsoby povrchové úpravy MNPs.³⁴

Nyní se zaměříme na ochranu magnetických nanočástic proti oxidaci kyslíkem a proti reakci s kyselinou nebo zásadou. U Všech postupů dochází k obalení nanočástice (jádra) stabilizační vrstvou (obal). Tyto obaly můžeme rozdělit do dvou hlavních

skupin: organický obal (povrchově aktivní látky a polymery) a neorganický obal (Si, C, drahé kovy – Ag, Au, oxidy). Oxidy se mohou vytvořit z povrchové oxidace nanočástic, nebo se dodatečně přidají (Y_2O_3). Rozptýlení magnetických nanočástic do husté matrice (polymery, Si, C) lze také alternativně využít k předcházení shlukování a oxidaci. Avšak částice jsou tímto postupem zcela fixovány, což často bývá problémem.

2.3.1 Stabilizace povrchovou oxidací

Velmi jednoduchý postup ochrany a stabilizace u kovových magnetických nanočástic je vyvolání kontrolované oxidace vzduchem. Oxidace můžeme dosáhnout i řadou odlišných způsobů. Například použitím oxidačního činidla. Kontrola tloušťky oxidační vrstvy má významný dopad na změnu systému. Správně nastavená velikost feromagnetického jádra a tloušťka antiiferomagnetického obalu jsou vlastnosti, které mají velký dopad na chování těchto NPs. Korelace struktury a magnetismu pro malé částice může být determinována.¹⁰

2.3.2 Amfifilní micely

Připravené magnetické NPs jsou obalené molekulami povrchově aktivní látky, jako jsou olejová kyselina nebo oleylamin.⁴⁰ Funkční skupiny těchto stabilizačních látek jsou silně přitahovány k povrchu částic koordinační vazbou, zatímco dlouhý uhlovodíkový řetězec směřuje do prostoru. Vytváří tak inertní vrstvu, která přináší koloidní stabilitu, ale také ochranu proti oxidaci a shlukování. Jeden z nejjednodušších postupů pro zlepšení rozpustnosti hydrofobních NPs ve vodném roztoku používá strukturu vrstvy hydrofobních molekul pro začlenění doplňkových povrchově aktivních molekul, např. CTAB.⁴¹ Při tomto postupu jsou dlouhé alkylové řetězce CTAB molekul zakotveny mezi C-řetězci olejové kyseliny, popř. oleylaminu, pomocí Van der Waalsových sil. Trimethylammoniový kationt na druhém konci je nasměrován ven a vytváří repulsivní síly, důležité pro stabilizaci částic v roztoku. NPs připravené touto cestou se vyznačují pouze středně dlouhou stabilitou a mají sklon k aglomeraci při vyšších koncentracích solí.³⁴

Mnoho existujících postupů pro stabilizaci NPs používá amfifilní polymery k obalování povrchů NPs.^{42,43} Složení těchto polymerů většinou zahrnuje jednotlivé lipofilní a hydrofilní části, např. PEG-fosfolipidy. Lipidy působí jako nepolární složky větších amfifilních částí. Hydrofobní část interaguje s nepolárním ligandem na povrchu nanočástic, což vede ke kompletnímu obalení NPs. Hydrofilní koncová skupina amfifilu

tvoří ve vodě rozpustnou část. Nanočástice jsou chráněny obalem, který potlačuje agregaci sterickou repulzí.

V současnosti je na trhu množství komerčně dostupných amfifilních polymerů, které nabízejí odlišné funkční skupiny, například karboxylové kyseliny, thioley, aminy a také biotin, jenž je využíván k imobilizaci biomolekul (peptidy, proteiny, oligonukleotidy). Přítomnost povrchových dvouvrstev způsobuje větší velikost částic, což může zamezovat aplikacím v živých organismech.^{44,45} Amfifilní dvouvrstva je navíc připojena k NP jádru značně slabými Van der Waalsovými silami. Povrchově aktivní molekuly jsou kromě toho v dynamické rovnováze s nevazebnými protějšky. Změna rovnováhy například ředěním, může mít za následek aglomeraci a vysrážení částic.

2.3.3 Polymerní ligandy

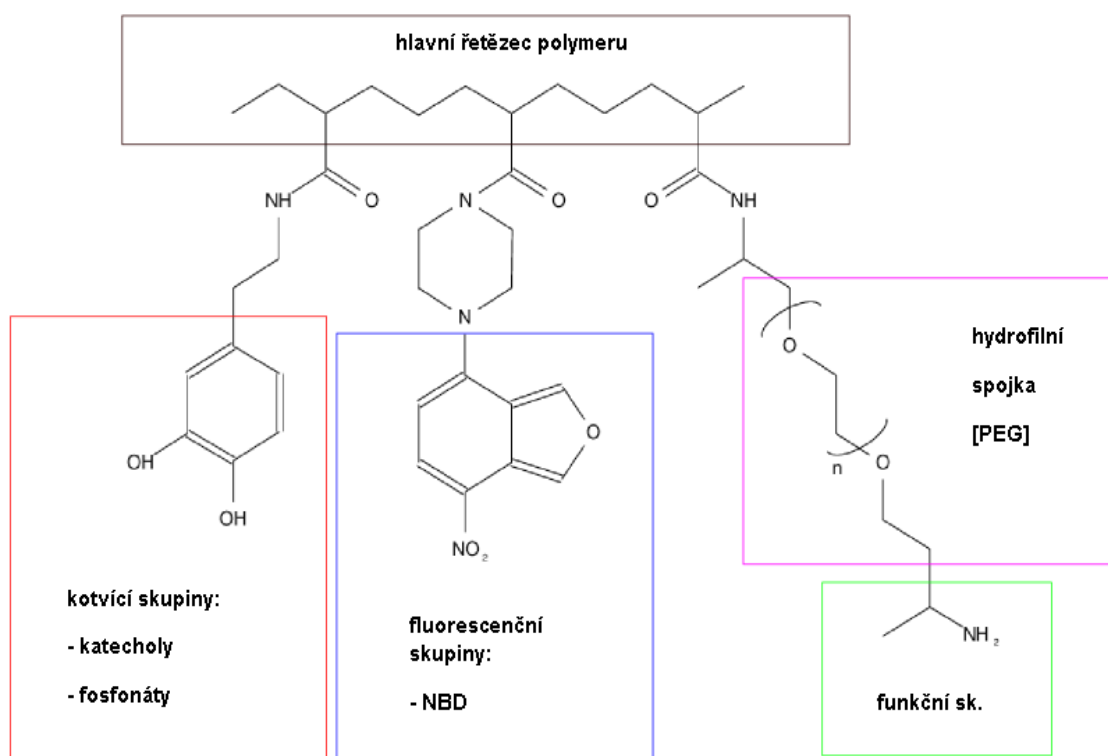
Jedna z metod stabilizace ve vodě rozptýlených magnetických nanočástic je založena na využití polymerů. PEG představuje nejběžněji využívaný biokompatibilní polymer. Dosáhnout navázání polymeru na povrch nanočástic můžeme použitím odlišných funkčních skupin. Schopnost těchto skupin vázat se ke kovové složce jádra materiálu lze vyjádřit podle Pearsonova konceptu tvrdých/měkkých kyselin a zásad.⁴⁶ Například nanočástice zlata vykazují vysokou afinitu k thiolovým skupinám, zatímco nanočástice oxidů železa a manganu preferují ligandy obsahující kyslík. Použití polymerů za stabilizačním účelem je logické, poněvadž mají výhodu velkého množství funkčních využitelných skupin, a tím pádem vyšší přilnavost k povrchu částic. Příklady vhodných polymerů: polyanilin, polypyrrol, polyglykolová kyselina, polyethylenimin.³¹ Také možnost zesílení polymerních řetězců vede ke stabilitě povrchu nanočástic.

Metody, které využívají speciální chelační ligandy, byly rozvinuty před několika lety.⁴⁷ Tyto metody využívají vazbu polymerního ligandu na povrch nanočástice Fe₃O₄ pomocí karboxylových, fosforečnanových, fosfonátových a síranových skupin. Díky rozvětveným chelačním zbytkům je vazebná síla těchto polymerů zpravidla velmi vysoká. Použití reaktivních polymerních esterů jako jsou poly(pentafluorofenylakrylát) (PPFA), umožňuje postupnou substituci pentafluorofenolové skupiny dopaminem a dalšími funkčními skupinami (obr. 7).

Odlišná koncepce funkcionalizace MNPs využitím polymerů, je umožněna přenosem atomu radikálovou polymerizací.⁴⁸ U této metody dochází nejprve k iniciaci a následně k růstu polymeru na povrchu nanočástice.⁴⁹ Příkladem tohoto postupu může být příprava ve vodě rozpustných nanočástic Fe₃O₄. Nanočástice byly pokryty

polymerem kyseliny mléčné a následně esterifikovány acylací. Tento postup umožňuje adici halogenidových zbytků pro přeměnu povrchu nanočástice na makro iniciátor.⁴⁴ Popsaný postup dovoluje využití široké škály ligandů pro růst polymeru.

Hlavní nevýhodou modifikace povrchu magnetických nanočástic použitím polymerů je přítomnost mnoha kotvicích skupin, které umožňují navázání více než jedné nanočástice. Dostaneme tak nezanedbatelnou pravděpodobnost zachycení x částic na jeden polymerní řetězec. Přítomnost aglomerátů tudíž nelze vyloučit.



Obrázek 7: Chemická struktura multifunkčních polymerních ligandů.

2.3.4 Bi-funkcionalizované ligandy

Nutnou podmínkou další aplikace je vysoká stabilita vazby mezi funkcionalizovanými molekulami a povrchem nanočástice.³⁴ Uvolnění nebo adsorpce nanočástic, způsobená povrchovými reakcemi, mohou být nevhodné při použití MNPs jak ve směru životního prostředí, tak i v případě biomedicínských aplikací.

Mezi známé metody povrchové modifikace MNPs můžeme zařadit záměnu hydrofobních stabilizačních ligandů za hydrofilní bi-funkční molekuly. Jak název napovídá, bi-funkční molekuly jsou složeny ze dvou částí: část, která účinně váže povrch nanočástice a hydrofilní část, jenž zaručuje stabilitu ve vodném prostředí. V porovnání s povlakem amfifilních micel, poskytuje výměna bi-funkčního ligandu

lepší koloidní stabilitu MNPs při běžných podmínkách zásluhou silnějších (hlavně iontových) interakcí mezi vazebnou částí funkční skupiny a povrchem nanočástic (kovů/oxidů kovů).⁵⁰ Mezi hojně používané vazebné části bi-funkčních skupin pro oxidy kovů a kovové NPs řadíme karboxyly,⁵¹ katecholy a thioly. Důležitý prvek pro efektivní uchycení je silnější vazebná síla, kotvící skupiny k povrchu, než síla hydrofobní stabilizační skupiny. Ačkoliv počáteční pokus úpravy hydrofobní nanočástice byl popsán s jednoduchou bi-funkční molekulou jako 2,5-dihydroxybenzoová kyselina⁵¹ nebo tetramethylammonium hydroxid, dnes je nejčastěji využíván PEG, jelikož nabízí vynikající rozpustnost a stabilitu.

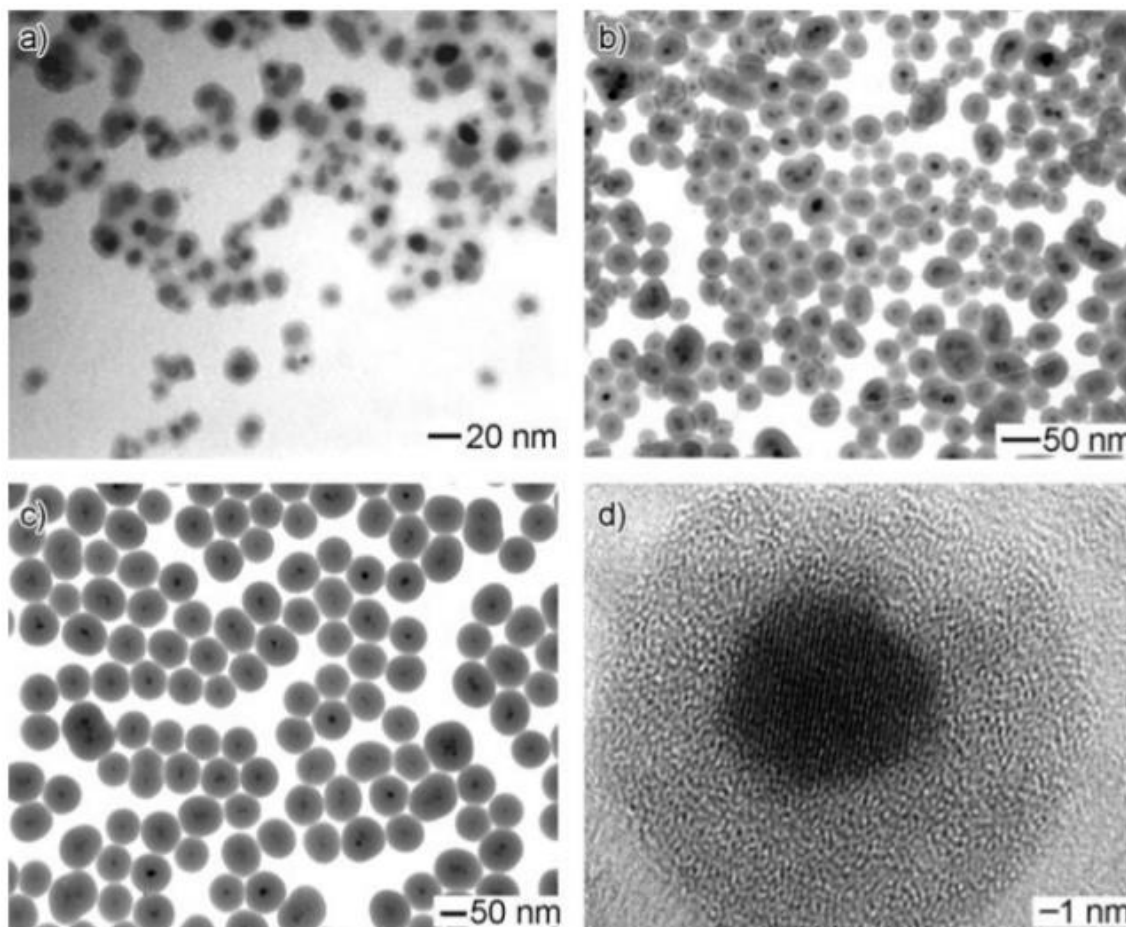
Mezi výše zmíněnými kotvícími skupinami bychom měli věnovat zvláštní pozornost katecholům. Speciálně dopamin se vyznačuje vysokou afinitou vazebných skupin při stabilizaci nanočástic oxidů kovů ve vodě a fyziologickém prostředí.⁵² Nevýhodou použití dopaminu jako vazebné části funkční skupiny pro NPs kovových oxidů může být rychlá degradace dopaminu v důsledku povrchové reakce připoutání k povrchu Fe₃O₄ NPs.⁵³ Katecholy také podléhají oxidaci při aerobních podmínkách a tvoří tmavý nerozpustný polymer. Ostatní katecholy byly zkoumány jako vazebné části funkčních skupin pro lepší spolehlivost aplikací. Důkladná selekce rozdílných funkcí katecholu dovoluje blízkou kontrolu hydrodynamického průměru a mezifázové chemie nanočástic oxidů železa.

2.3.5 Stabilizace silikátem

Postupy povrchových modifikací, prezentované v předešlých sekcích, jsou založeny na interakci organických ligandů, nesoucích funkční skupiny a atomům kovu na povrchu částic.¹⁰ Experimenty ukazují, že ochranný ligandový organický obal okolo nanočástice není spojitý, a proto umožňuje difuzi molekul vody k povrchu NPs, což vede k rozpadu kovových iontů a následně k degradaci nanočástic samotných. Výhodou při použití silikátů jako obalového materiálu by měla být výjimečná stabilita zejména ve vodném prostředí.

Řízení stabilizačních reakcí, zpracovatelnost, chemická inertnost, možnost řízení porosity a optická transparence jsou jedny z nejdůležitějších vlastností připravovaných materiálů.⁵⁴ Kationty a pozitivně nabitě molekuly mohou být kovalentně vázány k polymerní silikátové vrstvě v bazickém prostředí. Vrstva silikátu poskytuje částicím sterickou a elektrostatickou ochranu, a zároveň působí jako disperzní prvek. NPs jsou chráněny hydrofobní vrstvou povrchově aktivní látky, z čehož vyplývá, že jsou

rozpuštěné pouze v nepolárních rozpouštědlech. Tyto výhody řadí silikáty mezi ideální a levné látky, upravující povrch nanomateriálů. Silikátový obal navíc zaručuje biokompatibilitu a možnost další funkcionalizace.⁵⁵



Obrázek 8: a-c) TEM snímky nanočástic oxidů železa, které jsou obaleny vrstvou silikátu různé tloušťky. d) HRTEM snímek silikátem stabilizované nanočástice oxidu železa (Fe_3O_4)¹⁰

K řízené stabilizaci využíváme mikroemulzních reakcí, při kterých dochází k tvorbě micel.⁵⁶ (obr. 8) Micely tvoří mikroskopické heterogenní kapičky vody, jež jsou obklopené hydrofobní fází, např. kyselinou olejovou. Rozhraní tvoří vrstva povrchově aktivní látky. Velkou výhodou tohoto postupu je možnost rozpustit připravené hydrofobní nanočástice v olejové fázi před jejich samotným zachycením uvnitř micel.⁵⁶ Optimalizací reakčních podmínek je možné zachytit každou částici ve vlastním obalu a řídit vytvoření požadované tloušťky silikátové vrstvy. Proces stabilizace silikátem je tak iniciován přidáním silanů jako výchozích látek. Na rozdíl od emulzí, jsou mikroemulze termodynamicky stabilní. Oba tyto systémy však obsahují

mikrokapičky a na rozhraní jsou molekuly povrchově aktivních látek neustále vyměňovány, čímž usnadňují chemické reakce, které se podílejí na přípravě nanočástic.

Zajímavou vlastností silikátové ochrany NPs je možnost začlenění fluorescentních dienu do vrstvy silikátu (TEOS). Výsledkem je trvalejší stabilita a účinnost dienu uvnitř silikátové vrstvy v porovnání s navázanými dieny přímo na nanomateriál. Tímto způsobem je zajištěna efektivní ochrana dienových fluorescentních molekul proti redoxním dějům a zhášecímu efektu.⁵⁷ Při aplikaci v biomedicíně je nespornou výhodou metody stabilizace magnetických NPs pomocí silikátu možnost vytvořit mezoporézní obal.

2.3.6 Stabilizace uhlíkem

Stabilizace NPs je tedy nejčastěji prováděna polymerem nebo silikátem. V poslední době získává pozornost i stabilizace uhlíkem. Hlavní výhodou této ochrany částic je vyšší chemická i tepelná odolnost, z čehož vyplývá, mimo jiné, lepší biokompatibilita. Objevení fullerenů znamenalo prudký vývoj zapouzďování kovových nanočástic. Tento postup využívá Krätschmerova obloukového výboje.⁵⁸ Studie prokázaly, že dochází k tvorbě uhlíkových struktur (nanotrubičky, uhlíkové cibule) v přítomnosti kovových nanočástic (Co, Fe, Ni, Cr, Au, atd.) v obloukovém výboji a při elektronovém ozáření. Správně připravené uhlíkové vrstvy poskytují ochranu proti oxidaci i kyselému prostředí. Uhlíkem obalené kovové nanočástice mají často vyšší magnetický moment než příslušné oxidy, díky zachování kovové struktury jádra.

Gedanken popsal sonochemický proces přípravy nanočástic kobaltu stabilních na vzduchu.⁵⁹ Vysoká stabilita je způsobena strukturou uhlíkového obalu na povrchu nanočástic. Získané částice však nejsou příliš uniformní. Johnson popsal jednoduchou metodu přípravy uhlíkem stabilizovaných magnetických nanočástic Fe a Fe₃C přímou pyrolýzou stearátu železa (C₃₈H₇₀FeO₄) při 900 °C a pod inertní Ar atmosférou.⁶⁰ Připravené, uhlíkem obalené, nanočástice jsou stabilní na vzduchu do teploty 400 °C. Nanočástice připravené touto cestou však nejsou homogenní distribuce. Velikost částic se pohybuje v rozmezí 20-200 nm a tloušťka vrstvy 20-80 vrstev grafenu.

Ačkoliv uhlíkem stabilizované MNPs mají mnoho výhodných vlastností, tak vzhledem k nedostatku účinných metod syntézy a nízkým stupněm porozumění reakčnímu mechanismu, získáváme především aglomeráty.

2.4 Aplikace MNPs

2.4.1 Průmyslové aplikace

Magnetické nanočástice mohou najít uplatnění jak ve špičkových odvětvích průmyslu, tak i v každodenním životě. Jmenovitě se jedná o ukládání dat na magnetická zařízení, xerografie, nahrávací media, katalýza a magnetický inkoust (tryskový tisk). Proto jsou tyto materiály zajímavé z hlediska základního i aplikovaného výzkumu.

Magnetit i hematit byly použity v řadě procesů jako katalyzátory např. v Haber-Boschově syntéze NH_3 nebo při vysokoteplotní WGSR (water gas shift reaction), kdy reakcí CO a H_2O vzniká H_2 . Další reakce zahrnují dehydrogenaci ethylbenzenu za vzniku styrenu, Fisher-Tropschovu syntézu uhlovodíků a oxidaci alkoholů. Velký rozsah využití nachází také při výrobě butadienu.⁶¹

Všechny tři formy magnetických oxidů železa jsou běžně využívány jako umělé pigmenty v barvivech, keramice a porcelánu. Zobrazují velký rozsah barev v čistém odstínu a silném tónování. Stabilizované nanočástice oxidu železa jsou velmi stabilní v kyselém i zásaditém prostředí. Pigmenty vyrobené z magnetitu jsou používány při rozpoznávání znaků z magnetického inkoustu zejména v tiskárnách a superparamagnetické částice magnetitu využívá metalografie při detekci vad v částech strojů.

Stabilizací dochází ke zjevnému snížení magnetizace. Nicméně stabilizované nanočástice oxidů kovů nepodléhají vzájemným interakcím, což je důležité z hlediska dalšího využití. V opačném případě dochází postupně ke ztrátě magnetických momentů, což je nežádoucí hlavně u záznamových médií.

2.4.2 Biologické aplikace

Velikost a povrchová funkcionizace jsou dva klíčové faktory hrající důležitou roli v aplikacích tzv. *in vivo*. Magnetické NPs oxidů železa velmi pozitivně ovlivňují *in vivo* biodistribuci. Nanočástice s průměrem 10-40 nm jsou optimální pro prodloužené setrvání v krevním oběhu. Mohou překročit kapilární bariéry a jsou často fagocytovány makrofágy, směřujícími do mizních uzlin a kostních dření.⁶²

Doprava léčiv

Značení léčiv se ukázalo jako jeden z moderních postupů kontroly dopravy léčiv. Možnosti pro aplikaci MNPs oxidů železa v tomto oboru strmě stouply v posledních letech. MNPs v kombinaci s externím magnetickým polem nebo magnetickými implantáty dovoluje dopravu částic do požadované oblasti s přesným načasováním.¹⁷ Doprava léků na konkrétní postižené místo umožňuje snížit dávkování léků a tím i minimalizovat nežádoucí účinky. Pro dobrou biokompatibilitu je povrch těchto částic často upraven organickými polymery a anorganickými kovy či jejich oxidy.⁶³

Magnetická rezonance

Superparamagnetické NPs oxidů železa se ukazují být novými pomocníky při buněčném a molekulárním snímkování. Plošně centrovaná kubická struktura kyslíku v maghemitu/magnetitu, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$, dovoluje elektronům přeskocit mezi ionty železa, které leží mezi uzly krystalové mříže tetraedru a oktaedru. Dávají tím molekulám polokovové vlastnosti, které jsou vhodné pro snímkování při magnetické rezonanci.³¹ Superparamagnetické kontrastní prvky v porovnání s paramagnetickými částicemi mají rychlejší navrácení rovnováhy při MRI. Tudiž stačí menší množství magnetických částic při vyšetření.

2.4.3 Aplikace v životním prostředí

Technologie kovových nanočástic oxidů železa je řazena mezi první generace environmentálních nanotechnologií. Tato technologie by mohla poskytnout nákladově efektivní řešení některých náročnějších problémů čištění životního prostředí. Během posledních deseti let byly vyvinuty polopropustné reaktivní bariéry, jako alternativy pro konvenční metody čištění podzemních vod.⁴ V těchto bariérách může být použito nanočástic jako reaktivního materiálu vzhledem k dobré schopnosti redukci stabilizovat odlišné typy chemických sloučenin. U případného použití nulmocného železa v nanoměřítku, roste schopnost redukce úměrně s velikostí povrchu. Stejně důležitou vlastností železných nanočástic je flexibilita při aplikacích přímo na místě. Modifikace těchto NPs může velmi urychlit rychlost rozptýlení a zvýšit účinnost čištění. Hlavní nevýhodou nulmocného železa je sklon k oxidaci na vzduchu i vodě. Přímoou funkcionalizací lze tomuto postupu zabránit.

2.4.4 Organické polutanty

Publikována je schopnost magnetických nanočástic vyvazovat organické sloučeniny, a tím snižovat jejich koncentraci.⁶⁴ Dieny jsou přítomny ve znečištěných vodách mnoha průmyslových podniků. Nahrazení drahých a neúčinných absorbentů pro čištění vod je jeden z dalších směrů aplikace MNPs.

3. Experimentální část

3.1 Použité přístroje a chemikálie

Analýzy byly realizovány na FE-SEM Carl Zeiss ULTRA Plus. K zobrazení nanočástic byl využit detektor sekundárních elektronů nacházející se v optické ose v tubusu (InLens). Pro zobrazení bylo nastaveno urychlovací napětí 1 až 1,5 kV. Vzorčky nebyly před pozorováním nijak modifikovány (nakápnuty na sklíčko a vysušeny).

Při přípravě byl ve většině případů používán ultrazvuk BANDELIN sonorex digitec a jen výjimečně BANDELIN sonoplus.

K oddělení magnetických nanočástic byl využíván permanentní magnet. Jednalo se o neodymový magnet tvaru hranolu 20x20x10 mm s teplotní odolností do 80 °C, odtrhovou silou 137,1 N a niklovou povrchovou úpravou. Magnet byl zakoupen od firmy Magsy, s.r.o.

Odvzdušněná voda byla připravena zaváděním plynného argonu do roztoku destilované H₂O po dobu 15 minut. Použité speciální chemikálie byly zakoupeny od firmy Aldrich. Běžná rozpouštědla a chemikálie byly zakoupeny od firem Lachema a Penta.

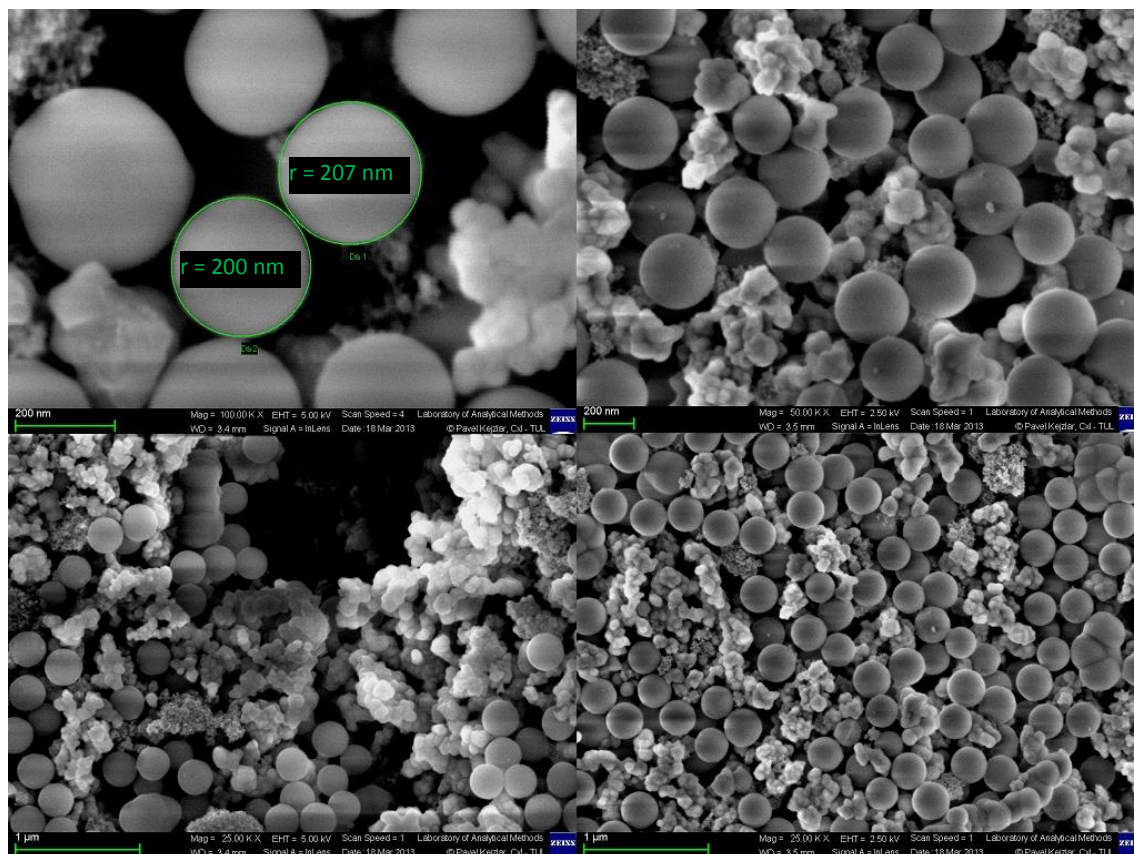
Ke zjištění velikostního rozložení částic byl použit měřicí přístroj zetasizer od firmy MALVERN instruments.

3.2 Pracovní postupy

3.2.1 Příprava MNPs Fe₃O₄ se silikátovým obalem metodou PDSR

MNPs Fe₃O₄ (1)

Nanočástice byly připraveny postupem podle literatury.⁶⁵ Směs solí FeCl₂·4H₂O (2,36 g, 11,87 mmol) a FeCl₃·6H₂O (0,86 g, 3,18 mmol) byla rozpuštěna pod inertní atmosférou N₂ ve 40 ml odvzdušněné a deionizované H₂O. V dalším kroku byl vzniklý roztok míchán magnetickým míchadlem ve tvaru tyčinky (11×5×5 mm) při 1000 rpm a zahříván v olejové lázni na 80 °C. Po dosažení této teploty bylo k roztoku přidáno 5 ml NH₄OH (25%). Směs byla zahřívána a míchána ještě 30 minut. Následně byly částice odděleny permanentním magnetem, dekantovány a zpět naředěny přidáním 60 ml odvzdušněné deionizované H₂O. Promývací část byla zopakována 6×.



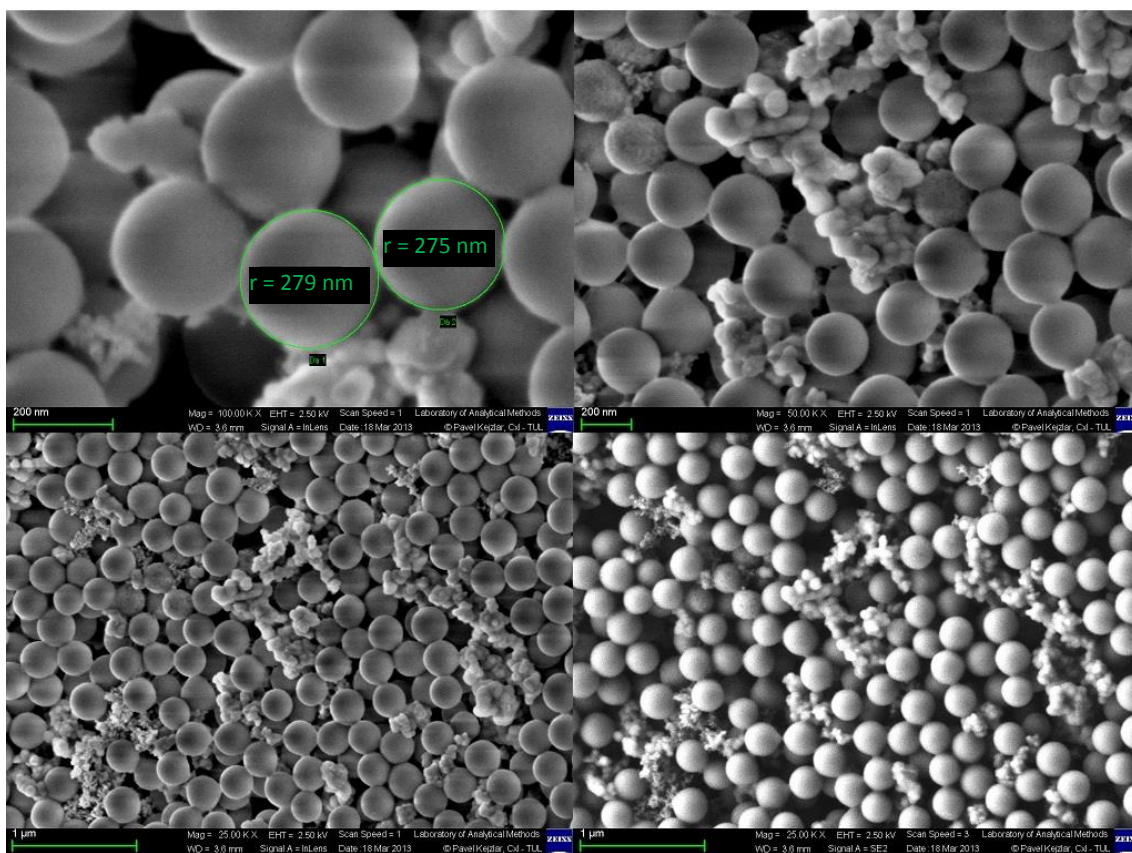
Obrázek 9: Snímky nanočástic z postupu Silikátový obal MNPs $\text{Fe}_3\text{O}_4(1)$.

Silikátový obal MNPs $\text{Fe}_3\text{O}_4(1)$

Silikátem obalené nanočástice byly připraveny postupem podle literatury.⁶⁵ Do 250ml kulaté baňky bylo odváženo 30 mg suchého vzorku **MNPs $\text{Fe}_3\text{O}_4(1)$** . Následně bylo přidáno 80 ml propan-2-olu a 6 ml odvzdušněné deionizované H_2O . Směs byla ponechána 30 minut v ultrazvuku. Ke směsi bylo dále po kapkách přidáno 7 ml NH_4OH (25%) a 1 ml TEOS (98%). Směs byla míchána magnetickým míchadlem ve tvaru tyčinky (15×8×8 mm) při 800 rpm a laboratorní teplotě (20 °C) po dobu 24 hodin. Magnetické částice byly odděleny permanentním magnetem, dekantovány a zpět naředěny přidáním 50 ml odvzdušněné deionizované H_2O . Promývací část byla zopakována 6×. Pro snímky ze SEM (obr. 9) byl vzorek připraven odpařením rozpouštědla na RVO.

Silikátový obal MNPs Fe_3O_4 (2)

Silikátem obalené nanočástice byly připraveny postupem podle literatury.⁶⁵ Do 250ml kulaté baňky bylo odměřeno injekční stříkačkou 2,7 ml (30 mg) směsi vzorku **MNPs Fe_3O_4 (1)**. Následně bylo přidáno 80 ml propan-2-olu a 3,3 ml odvzdušněné, deionizované H_2O . Směs byla ponechána 15 minut v ultrazvuku. Ke směsi bylo po kapkách přidáno 7 ml NH_4OH (25%) a 1 ml TEOS (98%). Dále byla směs míchána magnetickým míchadlem ve tvaru tyčinky (15×8×8 mm) při 1000 rpm a laboratorní teplotě (20 °C) po dobu 24 hodin.

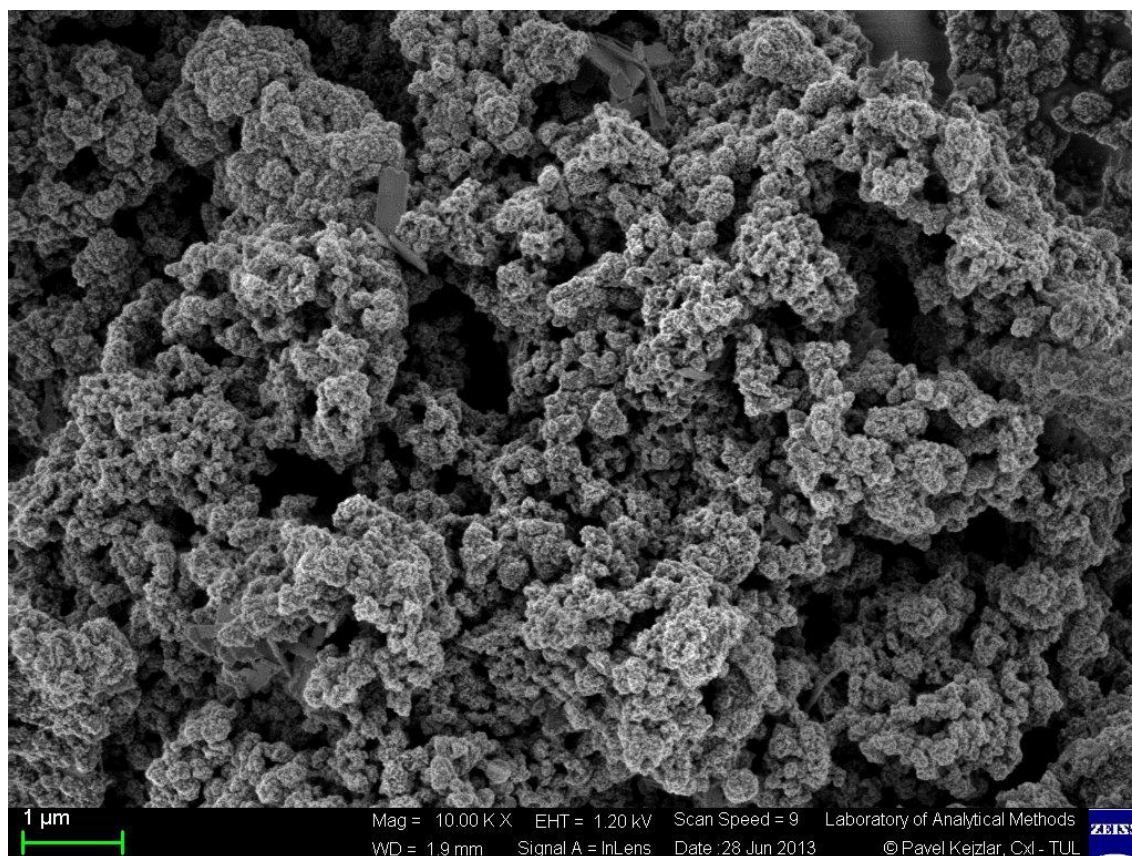


Obrázek 10: Snímky převážně křemičitých nanočástic z postupu Silikátový obal MNPs Fe_3O_4 (2).

Magnetické částice byly odděleny permanentním magnetem, dekantovány a zpět naředěny přidáním 50 ml odvzdušněné deionizované H_2O . Promývací část byla zopakována 6×. Pro snímky ze SEM (obr. 10) byl vzorek připraven odpařením rozpouštědla na RVO.

MNPs Fe_3O_4 (2)

Nanočástice byly připraveny upraveným postupem podle literatury.⁶⁵ Směs solí $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2,36 g, 11,87 mmol) a $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,86 g, 3,18 mmol) byla navážena do trojhrdlé baňky a rozpuštěna pod inertní atmosférou dusíku ve 40 ml odvzdušněné a deionizované H_2O . Ihned po rozpuštění bylo ke směsi přidáno 0,34 ml kyseliny olejové. V dalším kroku byl vzniklý roztok míchán magnetickým míchadlem ve tvaru tyčinky (11×5×5 mm) při 1000 rpm a zahříván v olejové lázni na teplotu 80 °C. Po dosažení 80 °C bylo k roztoku přidáno 5 ml NH_4OH (25%). Směs byla zahřívána a míchána ještě 30 minut. Následujících 30 minut byla směs pouze míchána. Dále byly částice odděleny permanentním magnetem, dekantovány a opět naředěny přidáním 60 ml odvzdušněné deionizované H_2O . Promývací část byla zopakována 6×. Pro snímky ze SEM (obr. 11) byl vzorek připraven odpařením rozpouštědla na RVO.



Obrázek 11: Snímek nanočástic z postupu MNPs Fe_3O_4 (2).

Silikátový obal MNPs Fe₃O₄ (3)

Silikátem obalené nanočástice byly připraveny postupem podle literatury.⁶⁵ Do 250ml kulaté baňky bylo odměřeno injekční stříkačkou 12 ml (30 mg) směsi vzorku **MNPs Fe₃O₄(2)**. Následně přidáno 80 ml propan-2-olu a 6 ml odvzdušněné deionizované H₂O. Směs byla ponechána 10 minut v ultrazvuku. Ke směsi bylo po kapkách přidáno 7 ml NH₄OH (25%) a 1 ml TEOS (98%). Směs byla míchána magnetickým míchadlem ve tvaru tyčinky (15×8×8 mm) při 1000 rpm a laboratorní teplotě (20 °C) po dobu 12 hodin. Magnetické částice pokryté silikátem byly ponechány 10 minut v ultrazvuku, poté byly odděleny permanentním magnetem, dekantovány a zpět naředěny přidáním 50 ml odvzdušněné deionizované H₂O. Promývací část byla zopakována 6×.

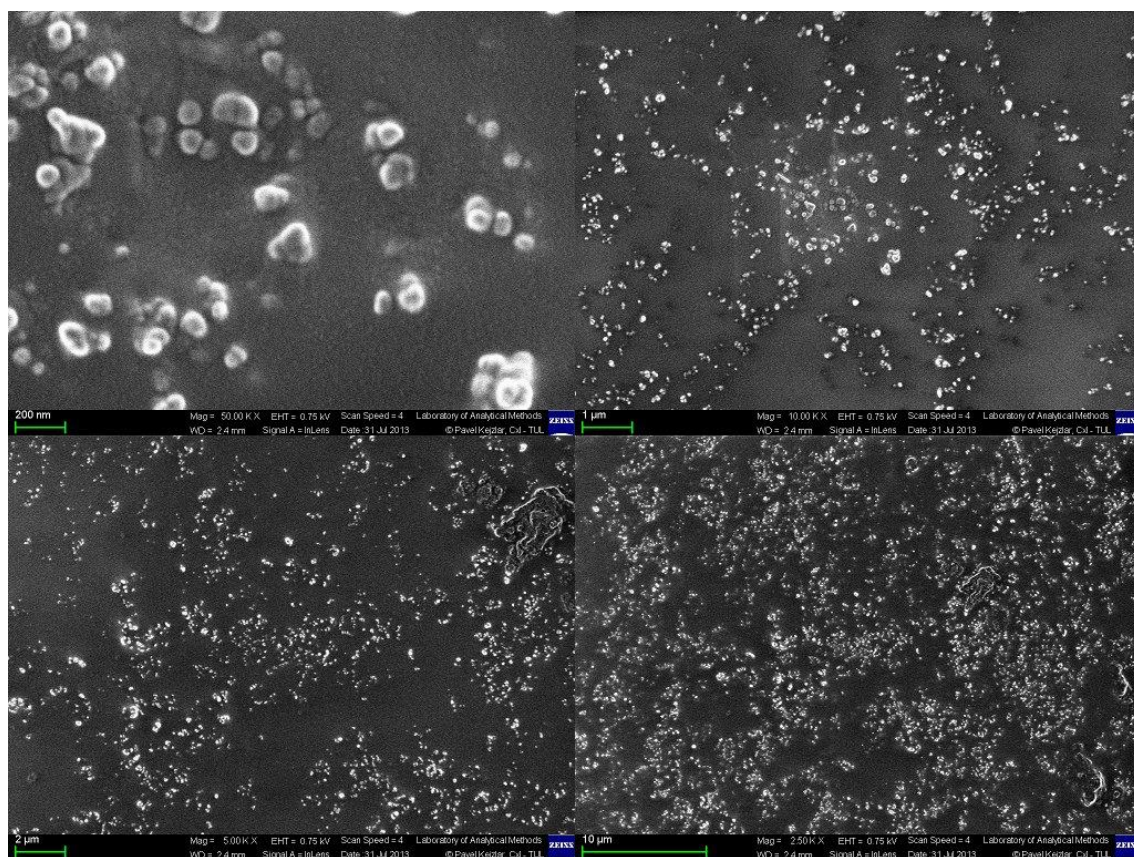
MNPs Fe₃O₄ (3)

Nanočástice byly připraveny upraveným postupem podle literatury.⁶⁵ Směs solí FeCl₂·4H₂O (2,36 g, 11,87 mmol) a FeCl₃·6H₂O (0,86 g, 3,18 mmol) byla navážena do kulaté baňky a rozpuštěna ve 40 ml odvzdušněné deionizované H₂O. Roztok byl zahříván na teplotu 80 °C a míchán mechanickým míchadlem ve tvaru vrtulky (20×8×8 mm) při 720 rpm. V dalším kroku bylo ke vzniklému roztoku přidáno 0,36 ml kyseliny olejové. K roztoku bylo dále po kapkách přidáno 5 ml NH₄OH (25%). Směs byla zahřívána a míchána ještě 1 hodinu. Magnetické částice byly ponechány 10 minut v ultrazvuku, poté byly odděleny permanentním magnetem, dekantovány a zpět naředěny přidáním 50 ml odvzdušněné deionizované H₂O. Promývací část byla zopakována 6×.

MNPs Fe₃O₄ (4)

Nanočástice byly připraveny upraveným postupem podle literatury.⁶⁶ Směs solí FeCl₂·4H₂O (1,52 g, 7,65 mmol) a FeCl₃·6H₂O (0,63 g, 2,33 mmol) byla navážena do kulaté dvouhrdlé baňky a rozpuštěna v 25 ml odvzdušněné a deionizované H₂O. Roztok byl 10 minut v ultrazvuku. Dále byl roztok připojen k argonové atmosféře a mechanicky míchán míchadlem ve tvaru vrtulky (20×8×8 mm) při 600 rpm. K roztoku byly přes septum injekční stříkačkou přidány 4 ml NH₄OH (25%) a 0,4 ml olejové kyseliny. Roztok byl míchán za stejných podmínek 1 hodinu při laboratorní teplotě. Vzniklá směs byla zahřáta na teplotu > 95 °C. Po samovolném ochlazení byl roztok

s částicemi převeden na pH 5 - 6 pomocí HNO_3 1:1. Magnetické částice byly ponechány 10 minut v ultrazvuku, poté byly odděleny permanentním magnetem, dekantovány a zpět naředěny přidáním 100 ml odvzdušněné deionizované H_2O . Promývací část s H_2O byla zopakována 3×. Dále byly magnetické částice ponechány 10 minut v ultrazvuku, odděleny permanentním magnetem, dekantovány a zpět naředěny přidáním 50 ml absolutního etanolu. Promývací část s etanolem byla zopakována 3×. Pro snímky ze SEM (obr. 12) byl vzorek připraven odpařením rozpouštědla na RVO.

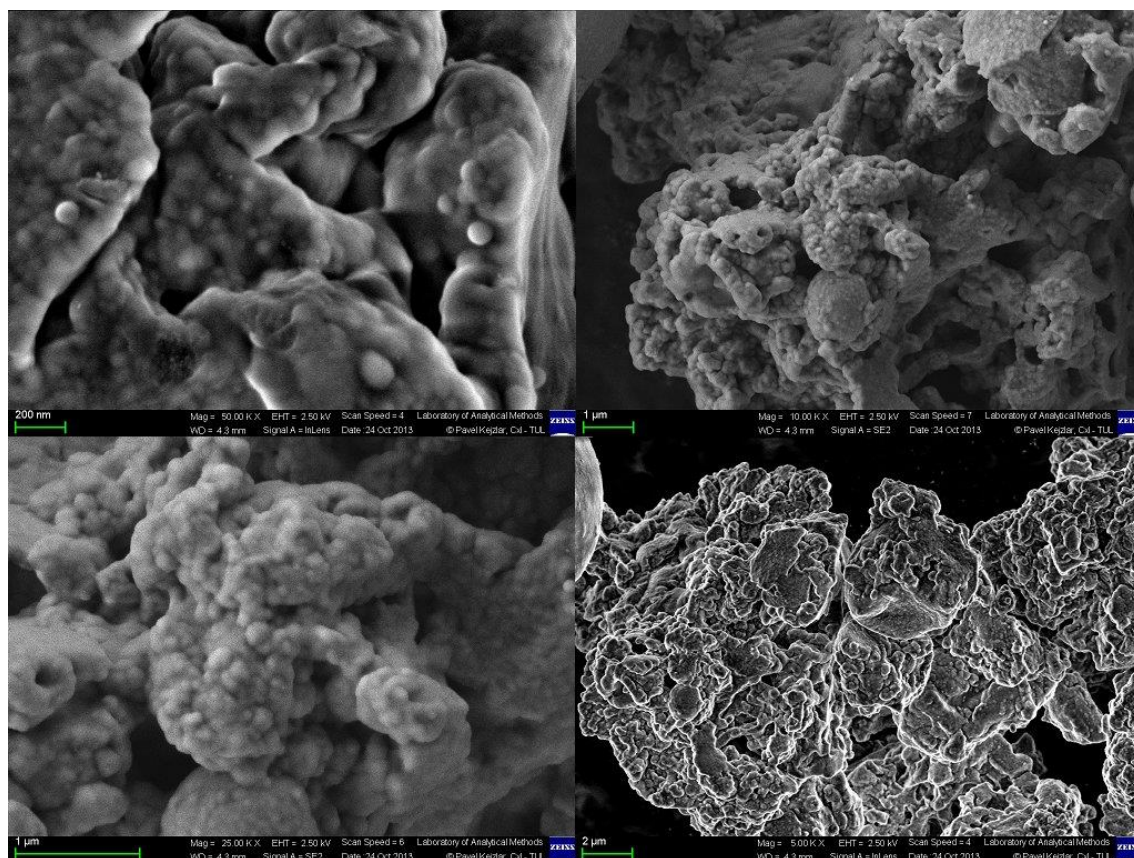


Obrázek. 12: Snímky nanočástic z postupu MNPs Fe_3O_4 (4).

Silikátový obal MNPs Fe_3O_4 (4)

Silikátem obalené nanočástice byly připraveny upraveným postupem podle literatury.⁶⁷ Do 250ml kulaté baňky bylo naváženo 40 mg vzorku **MNPs Fe_3O_4 (4)**. Následně bylo přidáno 180 ml propan-2-olu a 40 ml odvzdušněné, deionizované H_2O . Roztok byl v ultrazvuku 30 minut a následně mechanicky míchách míchadlem ve tvaru vrtulky (20×8×8 mm) při 1080 rpm. Ke směsi bylo naráz přidáno 5 ml NH_4OH (25%) a 600 μl TEOS (98%). Reakce probíhala po dobu 6 hodin. Magnetické částice obalené silikátem byly ponechány 10 minut v ultrazvuku, odděleny permanentním magnetem,

dekantovány a zpět naředěny přidáním 100 ml odvzdušněné destilované H_2O . Promývací část s H_2O byla zopakována 3×. Dále byly magnetické částice ponechány 10 minut v ultrazvuku, odděleny permanentním magnetem, dekantovány a zpět naředěny přidáním 50 ml absolutního etanolu. Promývací část s etanolem byla zopakována 3×. Pro snímky ze SEM (obr. 13) byl vzorek připraven odpařením rozpouštědla na RVO.

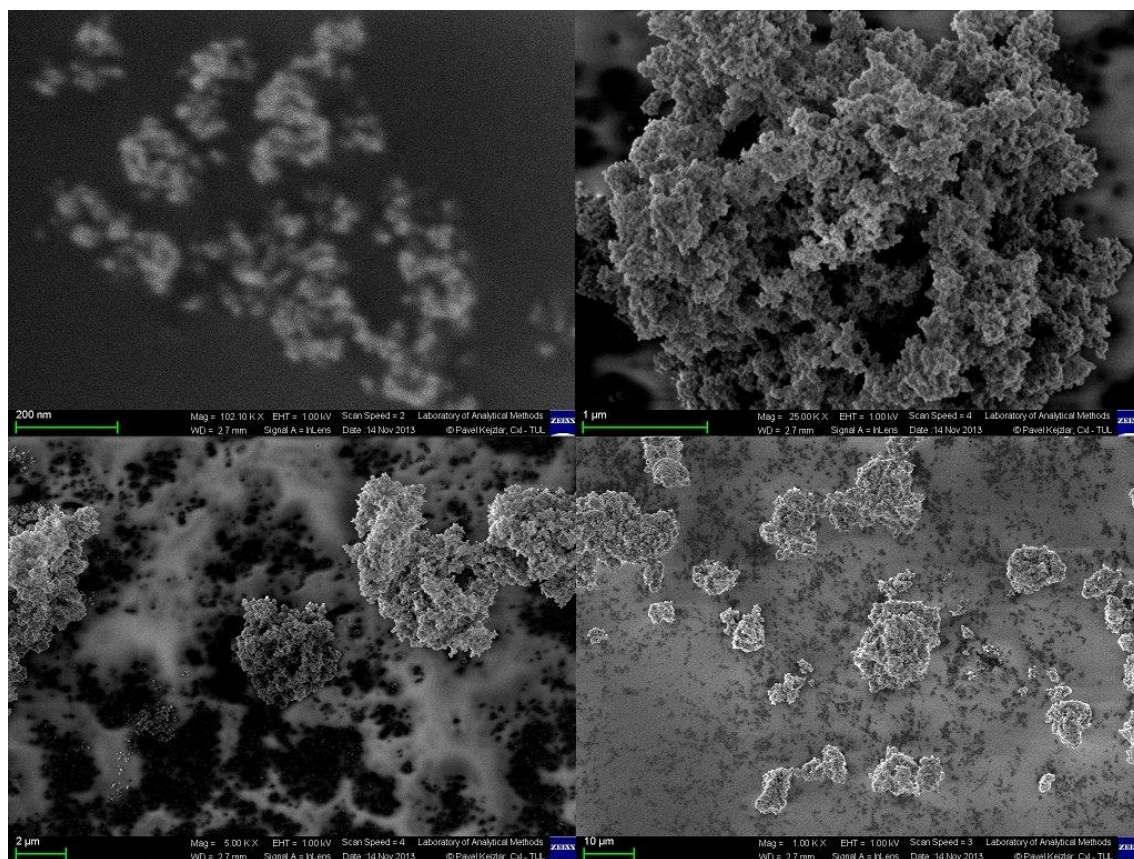


Obrázek 13: Snímky částic z postupu Silikátový obal MNPs Fe_3O_4 (4).

MNPs Fe_3O_4 (5)

Nanočástice byly připraveny upraveným postupem podle literatury.⁶⁸ Směs solí $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,32 g, 1,64 mmol) a $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,76 g, 2,81 mmol) byla navážena do trojhrdlé baňky a rozpuštěna ve 20 ml odvzdušněné a deionizované H_2O . Roztok byl míchán mechanickým míchadlem ve tvaru vrtulky (20×8×8 mm) při 720 rpm pod atmosférou argonu, který byl přiváděn do baňky skrze septum. V dalším kroku byly k roztoku přidány 2 ml NH_4OH (25 %) a po 30 sekundách naráz 1 ml TEOS (98%). Pod atmosférou argonu byl vzorek míchán po dobu 1 hodiny. Směs byla zahřáta na teplotu $> 95^\circ\text{C}$. Po přirozeném zchladnutí bylo upraveno pH na 5 - 6 pomocí HNO_3 .

1:1. Magnetické částice byly ponechány 10 minut v ultrazvuku, odděleny permanentním magnetem, dekantovány a zpět naředěny 100 ml odvzdušněné destilované H_2O . Promývací část s H_2O byla zopakována 3×. Dále byly částice ponechány 10 minut v ultrazvuku, odděleny permanentním magnetem, dekantovány a zpět naředěny přidáním 50 ml absolutního etanolu. Promývací část s etanolem byla zopakována 3×. Pro snímky ze SEM (obr. 14) byl vzorek připraven odpařením rozpouštědla na RVO.



Obrázek 14: Snímky částic z postupu MNPs Fe_3O_4 (5).

Silikátový obal MNPs Fe_3O_4 (5)

Silikátem obalené nanočástice byly připraveny upraveným postupem podle literatury.⁶⁷ Do 250ml vysoké kádinky bylo naváženo 43 mg vzorku **MNPs Fe_3O_4 (4)**. Následně bylo přidáno 170 ml propan-2-olu a 30 ml odvzdušněné deionizované H_2O . Roztok byl v ultrazvuku (BANDELIN - SONOPLUS) 30 minut za současného chlazení na vodní lázni. Ke směsi bylo naráz přidáno 5 ml NH_4OH (25%) a 400 μl TEOS (98%). Reakce probíhala 6 hodin. Magnetické částice obalené silikátem byly ponechány 10 minut v ultrazvuku, odděleny permanentním magnetem, dekantovány a zpět naředěny přidáním 25 ml absolutního etanolu. Promývací proces byl zopakován 4×.

MNPs Fe₃O₄ (6)

Nanočástice byly připraveny upraveným postupem podle literatury.⁶⁹ Směs solí FeCl₂·4H₂O (0,23 g, 1,16 mmol) a FeCl₃·6H₂O (0,52 g, 1,92 mmol) byla navážena do kulaté baňky a rozpuštěna ve 2,5 ml odvzdušněné a deionizované H₂O. Roztok byl zbaven rozpuštěného kyslíku přímým zavedením argonu po dobu 30 minut. Mezitím bylo připraveno 25 ml (1,5M NaOH) do dvouhrdlé 100ml baňky. Roztok NaOH byl pod argonovou atmosférou mechanicky míchán míchadlem ve tvaru vrtulky (20×8×8 mm) při 720 rpm. Po 10 minutách byl k roztoku NaOH po kapkách přidán roztok solí Fe²⁺/Fe³⁺. Ke vzniklé směsi bylo přidáno 200 ml odvzdušněné deionizované H₂O. Směs byla dále centrifugována 5 minut při 4000 rpm. Výsledné nanočástice byly převedeny do čisté kádinky a neutralizovány 500 ml HCl (0,01M), která byla připravena ředěním z HCl (2M). Závěrem byl roztok zředěn 200 ml odvzdušněné deionizované H₂O.

3.2.2 Micelární syntéza MNPs Fe₃O₄

MNPs Fe₃O₄ (7)

Nanočástice byly připravovány postupem popsáním v literatuře.⁷⁰ Byly připraveny dvě mikroemulze ME1 a ME2 (tabulka 1). Použitá H₂O byla odvzdušněna a deionizována. Obě připravené mikroemulze byly vloženy na 10 minut do ultrazvuku a přímo do ME1 byl zaváděn plynný argon. V dalším kroku byla mikroemulze ME2 přidána injekční stříkačkou náraz skrze septum k ME1. Po 10 minutách byl odpojen argon a vzniklá emulze byla sonikována 2 hodiny při teplotě do 35 °C.

Tabulka 1. Příprava MNPs Fe₃O₄ (7)

	Igepal CO-520	<i>n</i> -heptan	H ₂ O	FeCl ₃ ·6H ₂ O	FeSO ₄ ·7H ₂ O	NH ₄ OH(25%)
ME1	3,8 g	10 ml	1,3 ml	250 µl	250 µl	-
ME2	3,8 g	10 ml	1,3 ml	-	-	0,5 ml

MNPs Fe₃O₄ (8)

Nanočástice byly připraveny postupem popsaným v literatuře.⁷⁰ Byly připraveny dvě mikroemulze ME1 a ME2 (tabulka 1). Použitá H₂O byla odvzdušněna a deionizována. Obě připravené mikroemulze byly vloženy na 20 minut do ultrazvuku a do ME1 byl zaváděn plynný argon v průběhu celé přípravy. V dalším kroku byla mikroemulze ME2 po kapkách přidána injekční stříkačkou skrze septum k ME1. Vzniklá emulze byla sonikována 2 hodiny při teplotě do 35 °C.

3.2.3 Příprava MNPs Fe₃O₄ tepelnou redukcí Fe(acac)₃

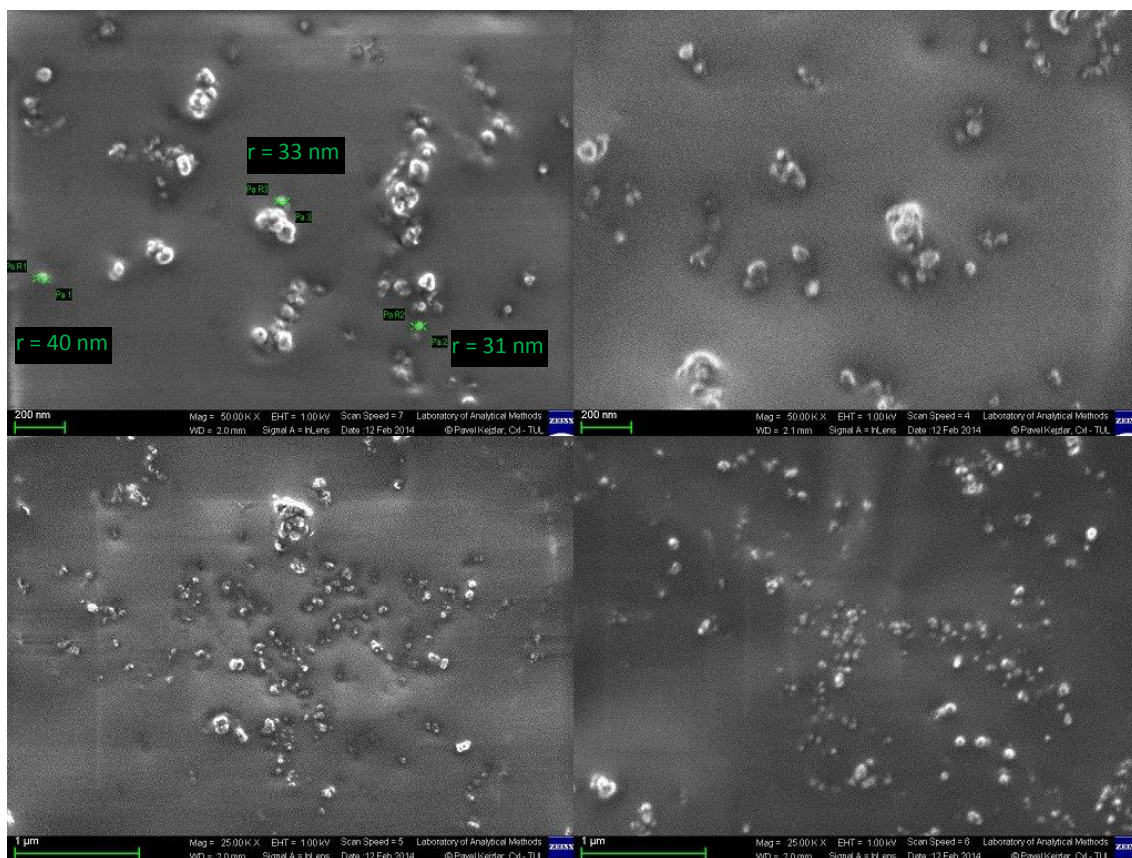
MNPs Fe₃O₄ (9)

Nanočástice byly připraveny postupem popsaným v literatuře.³⁹ Sloučeniny (tabulka 2) byly smíchány do dvouhrdlé 250ml baňky a magneticky míchány míchadlem ve tvaru tyčinky (10×4×4 mm) pod inertní atmosférou argonu 10 minut. Směs byla umístěna do topného hnízda. Mezi baňku a okraj topného hnízda byl do vzduchové kapsy umístěn teploměr, z vrchu bylo hnízdo izolováno skelnou tkaninou. Směs byla zahřívána na 200 °C po dobu 30 minut. Dále byla zvýšena teplota na 265 °C. Tato teplota byla udržována dalších 30 minut. Černo-hnědá směs byla ochlazená na laboratorní teplotu vypnutím topného hnízda. Nanočástice byly vysráženy přidáním 40 ml absolutního etanolu a centrifugovány (6000 rpm, 15 minut). Černá sraženina byla rozpuštěna ve 40 ml hexanu s přidáním 50 µl olejové kyseliny a 50 µl oleylaminu.

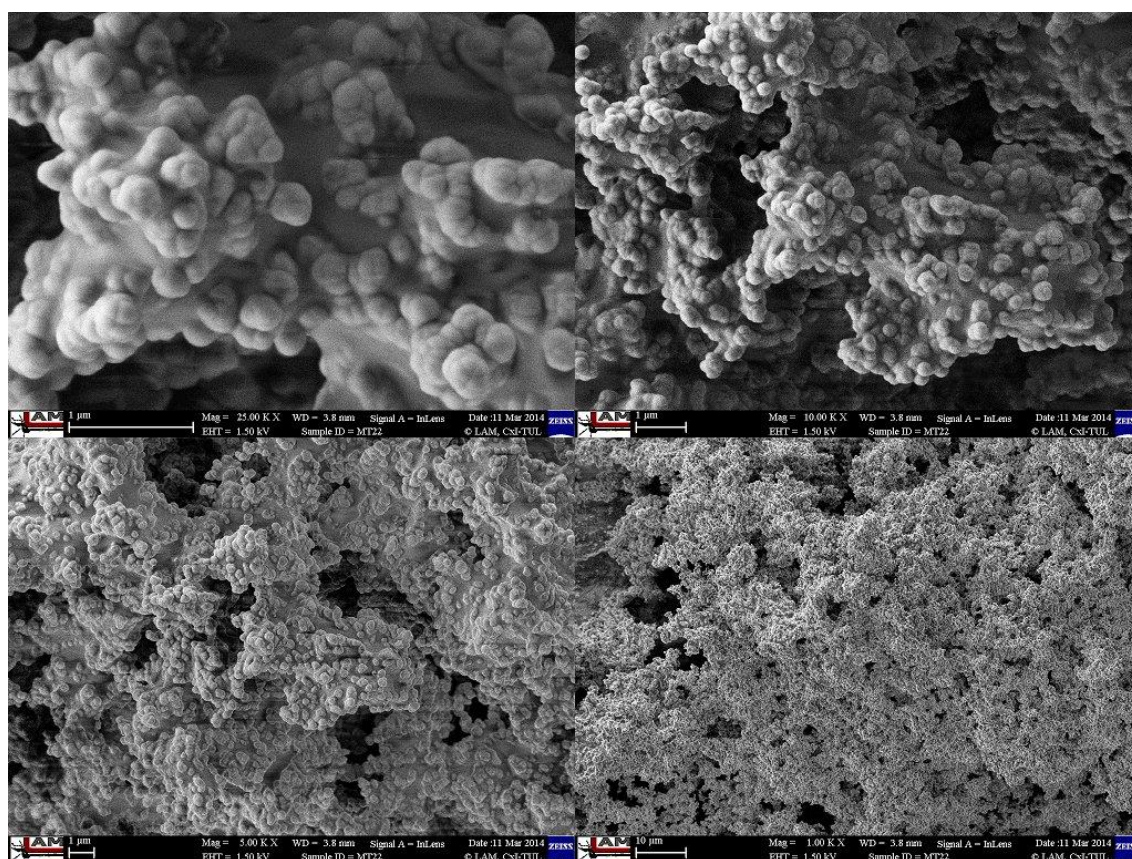
Tabulka 2. Příprava MNPs Fe₃O₄ (9)

Fe(acac) ₃	dodekan-1,2-diol	difenyleter	oleylamin	kys. olejová
2 mmol	10 mmol	20 ml	6 mmol	6 mmol
353,17 g/mol	202,33 g/mol	-	267,49 g/mol	282,46 g/mol
0,712 g	2,023 g	-	1,604 g	1,695 g

Nedispergované zbytky byly odstraněny centrifugací (6000 rpm, 15 minut). Výsledné nanočástice Fe₃O₄ byly vysráženy etanolem, centrifugovány (6000 rpm, 10 minut) pro odstranění rozpouštědla a znovu rozptýleny v hexanu. Pro snímky ze SEM (obr. 15) byl vzorek připraven z 10ml roztoku částic v hexanu. Částice byly vysráženy přidáním 10 ml absolutního etanolu. Vzorek byl nanesen na uhlíkovou pásku (SEM) a rozpouštědla byla odpařena na vzduchu.



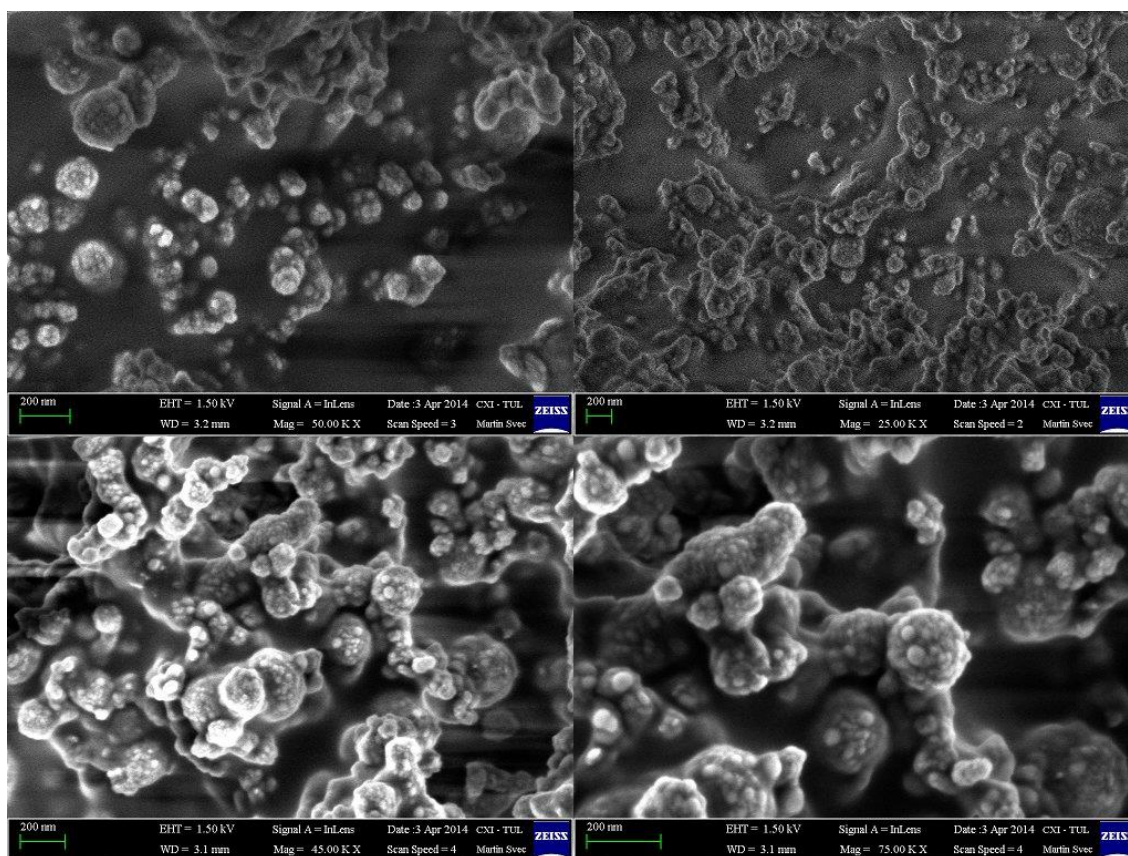
Obrázek 15: Snímky nanočástic z postupu MNPs Fe_3O_4 (9).



Obrázek 16: Snímky částic z postupu Silikátový obal MNPs Fe_3O_4 (6).

Silikátový obal MNPs Fe_3O_4 (6)

Silikátem obalené nanočástice byly připraveny upraveným postupem podle literatury.⁶⁷ Do 250ml kulaté baňky bylo naváženo 11 mg vzorku **MNPs Fe_3O_4 (9)** rozpuštěného v malém množství hexanu. Následně bylo přidáno 55 ml propan-2-olu a 11 ml odvzdušněné, deionizované H_2O . Roztok byl 30 minut v ultrazvuku a dále byl ihned připojen k mechanickému míchadlu ve tvaru vrtulky (20×8×8 mm) při 720 rpm. Ke směsi bylo naráz přidáno 5 ml NH_4OH (25%) a 165 μl TEOS (98%). Reakce probíhala 6 hodin. Magnetické částice obalené silikátem byly ponechány 10 minut v ultrazvuku. Částice byly odděleny permanentním magnetem, dekantovány a znovu naředěny přidáním 50 ml absolutního etanolu. Promývací část s etanolem byla zopakována 4×. Pro snímky ze SEM (obr. 16) byl vzorek připraven odebráním roztoku částic. Rozpouštědlo bylo odpařeno na vzduchu.



Obrázek 17: Snímky nanočástic z postupu Silikátový obal MNPs Fe_3O_4 (7).

Silikátový obal MNPs Fe_3O_4 (7)

Silikátem obalené nanočástice byly připraveny upraveným postupem podle literatury.⁶⁷ Do 250ml kulaté baňky bylo naváženo 14 mg vzorku **MNPs Fe_3O_4 (9)**

rozpuštěného v malém množství hexanu. Následně bylo přidáno 72 ml propan-2-olu a 14,5 ml odvzdušněné, deionizované H₂O. Roztok byl 30 minut v ultrazvuku a dále byl ihned připojen k mechanickému míchadlu ve tvaru vrtulky (20×8×8 mm) při 720 rpm. Ke směsi bylo naráz přidáno 1,81 ml NH₄OH (25%) a 33 μl TEOS (98%). Reakce probíhala 6 hodin. Magnetické částice obalené silikátem byly ultrazvukovány 10 minut. V dalším kroku byly částice odděleny permanentním magnetem, dekantovány a znovu naředěny přidáním 50 ml absolutního etanolu. Promývací část s etanolem byla zopakována 5×. Pro snímky ze SEM (obr. 17) byl vzorek připraven odebráním roztoku částic. Rozpouštědlo bylo odpařeno na vzduchu.

4. Výsledky a diskuse

4.1 Příprava MNPs Fe_3O_4

Prvním krokem syntézy byla příprava dobře rozptýlených stabilních magnetických nanočástic, které jsou klíčové pro další postup. Příprava samotná byla realizována třemi metodami: podvojně srážení, příprava uvnitř micel a redukce $\text{Fe}(\text{acac})_3$.

4.1.1 Podvojně srážení

Magnetické nanočástice byly upravenými postupy podle dostupné literatury připraveny podvojným srážením celkem 6×.

Postup MNPs Fe_3O_4 (1)⁶⁵ se nezdařil a vzniklé částice vytvořily aglomeráty v řádech μm . Vytváření shluků bylo způsobeno absencí stabilizačního prvku. Velký poměr povrchu ku množství atomů u malých NPs vede k extrémně vysoké snaze minimalizovat povrchovou energii. Výsledkem je nekontrolovatelný růst a následná aglomerace NPs. Tuto teorii potvrzuje i (obr. 10), kde mezi velkými křemičitými nanočásticemi můžeme vidět i shluky, které jsou tvořeny velmi malými částicemi v řádech maximálně desítek nanometrů. Přípravy MNPs Fe_3O_4 (2-3)⁶⁵ také nebyly úspěšné. Vzniklé magnetické částice byly shluklé (obr. 11). V tomto případě byl neúspěch způsoben špatně nastaveným pH v závěru reakce. K tomuto důvodu jsem dospěl při porovnání s pokusem MNPs Fe_3O_4 (4), který byl úspěšný. Syntézou MNPs Fe_3O_4 (4)⁶⁶ se mi podařilo připravit téměř 100% rozptýlené magnetické nanočástice Fe_3O_4 . Vzniklé částice jsou stabilizovány kyselinou olejovou a reagují velmi rychle na vnější magnetické pole (obr. 12). V postupu MNPs Fe_3O_4 (5)⁶⁸ jsem se pokusil spojit přípravu MNPs s jejich přímým obalením silikátem, pro případnou další funkcionalizaci. Tento postup se ukázal jako nevhodný (obr. 14). Vytvořily se shluky o průměrné velikosti 5 μm . V posledním neúspěšném vyzkoušeném podvojném srážení, jako postupu přípravy MNPs Fe_3O_4 (6)⁶⁹ byl místo NH_4OH použit NaOH . V tomto postupu bylo k výslednému roztoku nanočástic přidáváno velké množství H_2O a zředěné HCl . Domnívám se, že tímto způsobem upravené pH mohlo mít výrazný negativní vliv na shlukování MNPs.

4.1.2 Micelární syntéza MNPs Fe_3O_4

Výsledné magnetické nanočástice měly mít podle literatury průměrnou velikost do 20 nm.⁷⁰ Připravené nanočástice však neměly magnetické vlastnosti a jejich průměrnou velikost změřil zetasizer na 130 nm. Neúspěch mé snahy reprodukovat tento postup přípravy MNPs Fe_3O_4 mohl být dán tím, že micely jsou velmi náchylné na podmínky, za kterých jsou připravovány. Použité povrchově aktivní látky (obr. 3) byly zakoupeny výhradně pro tento cíl. Nicméně vliv mohlo mít i stáří dalších chemikálií.

4.1.3 Tepelná redukce $\text{Fe}(\text{acac})_3$

Byla snaha dodržet přesný postup přípravy MNPs Fe_3O_4 redukcí $\text{Fe}(\text{acac})_3$. Podle literatury mělo být dosaženo částic velikosti v průměru 4 nm.³⁹ Nanočástice mají v průměru 30 nm. Tento fakt mohl být způsoben například nepřesným dodržením konstantní teploty. V důsledku toho došlo k delší době růstu částic. Částice připravené tepelnou redukcí vykazují nejlepší požadované vlastnosti ze všech vyzkoušených postupů přípravy MNPs (obr. 15).

4.2 Příprava silikátového obalu MNPs Fe_3O_4

Druhý krok syntézy byl zaměřen na přípravu silikátového obalu připravených magnetických nanočástic. Přitom měly částice zůstat homogenně rozptýleny v roztoku. V prvních pokusech bylo ihned po přípravě částic pracováno na tomto druhém kroku. V použité literatuře byl krok syntézy MNPs Fe_3O_4 popisován jako banální záležitost, a tak se nezdálo potřeba kontrolovat rozptýlenost všech vytvořených vzorků nanočástic. Tímto způsobem bylo dopracováno k výsledkům na (obr. 9-10), kde mezi křemičitými nanočásticemi jsou vidět velké shluky nanočástic Fe_3O_4 . Po zjištění, že velký problém bude samotná příprava rozptýlených nanočástic, bylo pokračováno v druhém kroku syntézy pouze se vzorky MNPs Fe_3O_4 (4) a MNPs Fe_3O_4 (9).

I v tomto postupu byly čerpány informace z literatury.^{65,67} Bohužel publikované výsledky se ani v jednom případě neshodují s těmi, kterých bylo dosaženo při vypracování této bakalářské práce. Ve všech případech fungovala křemičitá vrstva jako lepidlo pro rozptýlené nanočástice (obr. 11, 13, 16, 17). Získat stabilní MNPs, které by byly rovnoměrně obaleny silikátem a homogenně rozptýlené v roztoku se nepodařilo.

5. Závěr

Cílem této bakalářské práce byla příprava a charakterizace magnetických nanočástic Fe_3O_4 se strukturovaným povrchem. Všechny zde popsane postupy byly vypracovány podle odborných článků z posledních let. Při přípravě velmi záleží na detailních podmínkách, za jakých jsou nanočástic připravovány. V experimentální části byla častou překážkou tvorba shluků MNPs. Tento fenomén může být ovlivněn především nastavením pH, teplotou přípravy, a třeba také vlhkostí vzduchu. Problém mohl mít svůj počátek již ve vědeckých publikacích, ze kterých byly čerpány informace k přípravě. Autoři mohli opomenout z jejich pohledu nepodstatný detail, díky kterému však nebylo docíleno stejných výsledků.

Byly nalezeny vhodné experimentální podmínky pro přípravu rozptýlených nanočástic Fe_3O_4 , které jsou stabilizovány oleylaminem a kyselinou olejovou. Připravené MNPs byly charakterizovány SEM. Nanočástice však nevykazují zcela homogenní velikostní rozložení a jejich průměrná velikost se pohybuje od 15 – 100 nm.

Dalším úkolem bylo potažení těchto magnetických nanočástic křemičitou vrstvou nejlépe definované tloušťky. Přestože byla provedena série dvou desítek experimentů při různých laboratorních podmínkách, výsledkem byly pouze velké shluky nanočástic.

I nadále je však vyvíjena snaha vytvořit zcela rozptýlené stabilní magnetické nanočástice s rovnoměrným rozložením velikostí v roztoku. Jejich další funkcionalizace by zajistila vytvoření dostatečně účinného nástroje pro vychytávání znečišťujících látek z životního prostředí.

Seznam literatury

-
- ¹ TSANG, S. C. et al. Magnetically Separable, Carbon-Supported Nanocatalysts for the Manufacture of Fine Chemicals. *Angewandte Chemie*. 2004-10-25, vol. 116, no. 42, p. 5763–5767. DOI: 10.1002/ange.200460552.
- ² SCHLADT, T. D. et al. Synthesis and bio-functionalization of magnetic nanoparticles for medical diagnosis and treatment. *Dalton Transactions*. 2011-06-07, vol. 40, no. 24, p. 6315–6343. DOI: 10.1039/C0DT00689K.
- ³ ANG, K. H. et al. The effect of carbon encapsulation on the magnetic properties of Ni nanoparticles produced by arc discharge in de-ionized water. *Nanotechnology*. 2004-05-01, vol. 15, no. 5, p. 520. DOI: 10.1088/0957-4484/15/5/020.
- ⁴ BERRY, C. C.; CURTIS, A. S. G. Functionalisation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2003-07-07, vol. 36, no. 13, p. R198. DOI: 10.1088/0022-3727/36/13/203.
- ⁵ KODAMA, R. H.; MAKHLOUF, S. A.; BERKOWITZ, A. E. Finite Size Effects in Antiferromagnetic NiO Nanoparticles. *Physical Review Letters*. 1997-08-18, vol. 79, no. 7, p. 1393–1396. DOI: 10.1103/PhysRevLett.79.1393.
- ⁶ KODAMA, R. H. Magnetic nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1999-10, vol. 200, no. 1–3, p. 359–372. DOI: 10.1016/S0304-8853(99)00347-9.
- ⁷ BATLLE, X.; LABARTA, A. Finite-size effects in fine particles: magnetic and transport properties. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2002-03-21, vol. 35, no. 6, p. R15. DOI: 10.1088/0022-3727/35/6/201.
- ⁸ LESLIE-PELECKY, D. L.; RIEKE, R. D. Magnetic Properties of Nanostructured Materials. *Chemistry of Materials*. 1996-01-01, vol. 8, no. 8, p. 1770–1783. DOI: 10.1021/cm960077f.
- ⁹ SORENSEN, C. M. Magnetism. In KLABUNDE, K. J. (ed.). *Nanoscale Materials in Chemistry*. John Wiley & Sons, Inc., 2002 [cit. 2014-03-07], p. 169–221. URL <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/0471220620.ch6/summary>>. ISBN: 9780471220626.
- ¹⁰ LU, A.-H.; SALABAS, E. L.; SCHÜTH, F. Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application. *Angewandte Chemie International Edition*. 2007, vol. 46, no. 8, p. 1222–1244. DOI: 10.1002/anie.200602866.
- ¹¹ RESPAUD, M. et al. Surface effects on the magnetic properties of ultrafine cobalt particles. *Physical Review B*. 1998-02-01, vol. 57, no. 5, p. 2925–2935. DOI: 10.1103/PhysRevB.57.2925.
- ¹² BØDKER, F.; MØRUP, S.; LINDEROTH, S. Surface effects in metallic iron nanoparticles. *Physical Review Letters*. 1994-01-10, vol. 72, no. 2, p. 282–285. DOI: 10.1103/PhysRevLett.72.282.
- ¹³ GHOSH, M. et al. MnO and NiO nanoparticles: synthesis and magnetic properties. *Journal of Materials Chemistry*. 2006-12-13, vol. 16, no. 1, p. 106–111. DOI: 10.1039/B511920K.
- ¹⁴ SCHLADT, T. D.; GRAF, T.; TREMEL, W. Synthesis and Characterization of Monodisperse Manganese Oxide Nanoparticles–Evaluation of the Nucleation and Growth Mechanism. *Chemistry of Materials*. 2009-07-28, vol. 21, no. 14, p. 3183–3190. DOI: 10.1021/cm900663t.
- ¹⁵ SCHMID, G. *Nanoparticles: From Theory to Application*. John Wiley & Sons, 2011-07-26. 429 p. ISBN: 9783527632367.
- ¹⁶ HYEON, T. Chemical synthesis of magnetic nanoparticles. *Chemical Communications*. 2003-04-03, no. 8, p. 927–934. DOI: 10.1039/B207789B.
- ¹⁷ PARK, J. et al. Synthesis of Monodisperse Spherical Nanocrystals. *Angewandte Chemie International Edition*. 2007, vol. 46, no. 25, p. 4630–4660. DOI: 10.1002/anie.200603148.

-
- ¹⁸ GOLOVERDA, G. et al. Synthesis of ultrasmall magnetic iron oxide nanoparticles and study of their colloid and surface chemistry. *Journal of magnetism and magnetic materials*. 2009-05-01, vol. 321, no. 10, p. 1372–1376. PMID: 20161232 PMCID: PMC2705123. DOI: 10.1016/j.jmmm.2009.02.041.
- ¹⁹ GRASSET, F. et al. Synthesis and Magnetic Characterization of Zinc Ferrite Nanoparticles with Different Environments: Powder, Colloidal Solution, and Zinc Ferrite–Silica Core–Shell Nanoparticles. *Langmuir*. 2002-10-01, vol. 18, no. 21, p. 8209–8216. DOI: 10.1021/la020322b.
- ²⁰ PUNTES, V. F.; KRISHNAN, K. M.; ALIVISATOS, A. P. Colloidal Nanocrystal Shape and Size Control: The Case of Cobalt. *Science*. 2001-03-16, vol. 291, no. 5511, p. 2115–2117. DOI: 10.1126/science.1058495.
- ²¹ PARK, J. et al. Ultra-large-scale syntheses of monodisperse nanocrystals. *Nature Materials*. 2004-12, vol. 3, no. 12, p. 891–895. DOI: 10.1038/nmat1251.
- ²² VAN EMBDEN, J. et al. Evolution of Colloidal Nanocrystals: Theory and Modeling of their Nucleation and Growth. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2009-09-17, vol. 113, no. 37, p. 16342–16355. DOI: 10.1021/jp9027673.
- ²³ LAMER, V. K.; DINEGAR, R. H. Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. *Journal of the American Chemical Society*. 1950-11-01, vol. 72, no. 11, p. 4847–4854. DOI: 10.1021/ja01167a001.
- ²⁴ SUGIMOTO, T. *Monodispersed Particles*. Elsevier, 2001-01-25. 820 p. ISBN: 9780080536965.
- ²⁵ ALIVISATOS, A. P. Perspectives on the Physical Chemistry of Semiconductor Nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry*. 1996-01-01, vol. 100, no. 31, p. 13226–13239. DOI: 10.1021/jp9535506.
- ²⁶ CHEON, J. et al. Shape Evolution of Single-Crystalline Iron Oxide Nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society*. 2004-02-01, vol. 126, no. 7, p. 1950–1951. DOI: 10.1021/ja038722o.
- ²⁷ ZHANG, Z. J. et al. Temperature Dependence of Cation Distribution and Oxidation State in Magnetic Mn–Fe Ferrite Nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society*. 1998-03-01, vol. 120, no. 8, p. 1800–1804. DOI: 10.1021/ja973085l.
- ²⁸ WILLIS, A. L.; TURRO, N. J.; O'BRIEN, S. Spectroscopic Characterization of the Surface of Iron Oxide Nanocrystals. *Chemistry of Materials*. 2005-11-01, vol. 17, no. 24, p. 5970–5975. DOI: 10.1021/cm051370v.
- ²⁹ LANGEVIN, D. Micelles and Microemulsions. *Annual Review of Physical Chemistry*. 1992, vol. 43, no. 1, p. 341–369. DOI: 10.1146/annurev.pc.43.100192.002013.
- ³⁰ B. K. Paul and S. P. Moulik. Uses and applications of microemulsions. *Condensed Matter*. 2001, vol. 80, p. 990 - 999.
- ³¹ GUPTA, A. K.; GUPTA, M. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. *Biomaterials*. 2005-06, vol. 26, no. 18, p. 3995–4021. PMID: 15626447. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2004.10.012.
- ³² DAOU, T. J. et al. Hydrothermal Synthesis of Monodisperse Magnetite Nanoparticles. *Chemistry of Materials*. 2006-09-01, vol. 18, no. 18, p. 4399–4404. DOI: 10.1021/cm060805r.
- ³³ CANSELL, F. et al. Supercritical fluid processing: a new route for materials synthesis. *Journal of Materials Chemistry*. 1999-01-01, vol. 9, no. 1, p. 67–75. DOI: 10.1039/A804964E.
- ³⁴ SCHLADT, T. D. et al. Synthesis and bio-functionalization of magnetic nanoparticles for medical diagnosis and treatment. *Dalton Transactions*. 2011-06-07, vol. 40, no. 24, p. 6315–6343. DOI: 10.1039/C0DT00689K.
- ³⁵ GE, S. et al. Facile Hydrothermal Synthesis of Iron Oxide Nanoparticles with Tunable Magnetic Properties. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2009-08-06, vol. 113, no. 31, p. 13593–13599. DOI: 10.1021/jp902953t.
- ³⁶ HYEON, T. et al. Synthesis of Highly Crystalline and Monodisperse Maghemite Nanocrystallites without a Size-Selection Process. *Journal of the American Chemical Society*. 2001-12-01, vol. 123, no. 51, p. 12798–12801. DOI: 10.1021/ja016812s.

- ³⁷ REDL, F. X. et al. Magnetic, Electronic, and Structural Characterization of Nonstoichiometric Iron Oxides at the Nanoscale. *Journal of the American Chemical Society*. 2004-11-01, vol. 126, no. 44, p. 14583–14599. DOI: 10.1021/ja046808r.
- ³⁸ PUNTES, V. F.; KRISHNAN, K. M.; ALIVISATOS, P. Synthesis, self-assembly, and magnetic behavior of a two-dimensional superlattice of single-crystal ϵ -Co nanoparticles. *Applied Physics Letters*. 2001-04-09, vol. 78, no. 15, p. 2187–2189. DOI: 10.1063/1.1362333.
- ³⁹ JANA, N. R.; CHEN, Y.; PENG, X. Size- and Shape-Controlled Magnetic (Cr, Mn, Fe, Co, Ni) Oxide Nanocrystals via a Simple and General Approach. *Chemistry of Materials*. 2004-10-01, vol. 16, no. 20, p. 3931–3935. DOI: 10.1021/cm049221k.
- ⁴⁰ E PALMA, R. et al. Silane Ligand Exchange to Make Hydrophobic Superparamagnetic Nanoparticles Water-Dispersible. *Chemistry of Materials*. 2007-04-01, vol. 19, no. 7, p. 1821–1831. DOI: 10.1021/cm0628000.
- ⁴¹ KIM, J. et al. Multifunctional Uniform Nanoparticles Composed of a Magnetite Nanocrystal Core and a Mesoporous Silica Shell for Magnetic Resonance and Fluorescence Imaging and for Drug Delivery. *Angewandte Chemie International Edition*. 2008, vol. 47, no. 44, p. 8438–8441. DOI: 10.1002/anie.200802469.
- ⁴² SHEN, L.; LAIBINIS, P. E.; HATTON, T. A. Bilayer Surfactant Stabilized Magnetic Fluids: Synthesis and Interactions at Interfaces. *Langmuir*. 1999-01-01, vol. 15, no. 2, p. 447–453. DOI: 10.1021/la9807661.
- ⁴³ WOODING, A.; KILNER, M.; LAMBRICK, D. B. Studies of the double surfactant layer stabilization of water-based magnetic fluids. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1991-06, vol. 144, no. 1, p. 236–242. DOI: 10.1016/0021-9797(91)90254-6.
- ⁴⁴ LATTUADA, M.; HATTON, T. A. Functionalization of Monodisperse Magnetic Nanoparticles. *Langmuir*. 2007-02-01, vol. 23, no. 4, p. 2158–2168. DOI: 10.1021/la062092x.
- ⁴⁵ YU, W. W. et al. Aqueous dispersion of monodisperse magnetic iron oxide nanocrystals through phase transfer. *Nanotechnology*. 2006-09-14, vol. 17, no. 17, p. 4483–4487. DOI: 10.1088/0957-4484/17/17/033.
- ⁴⁶ PEARSON, R. G. Hard and Soft Acids and Bases. *Journal of the American Chemical Society*. 1963-11-01, vol. 85, no. 22, p. 3533–3539. DOI: 10.1021/ja00905a001.
- ⁴⁷ UYEDA, H. T. et al. Synthesis of Compact Multidentate Ligands to Prepare Stable Hydrophilic Quantum Dot Fluorophores. *Journal of the American Chemical Society*. 2005-03-01, vol. 127, no. 11, p. 3870–3878. DOI: 10.1021/ja044031w.
- ⁴⁸ VESTAL, C. R.; ZHANG, Z. J. Atom transfer radical polymerization synthesis and magnetic characterization of MnFe₂O₄/polystyrene core/shell nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*. 2002-12-04, vol. 124, no. 48, p. 14312–14313. PMID: 12452698.
- ⁴⁹ EDMONDSON, S.; OSBORNE, V. L.; HUCK, W. T. S. Polymer brushes via surface-initiated polymerizations. *Chemical Society Reviews*. 2004-12-18, vol. 33, no. 1, p. 14–22. DOI: 10.1039/B210143M.
- ⁵⁰ WARNER, M. G.; REED, S. M.; HUTCHISON, J. E. Small, Water-Soluble, Ligand-Stabilized Gold Nanoparticles Synthesized by Interfacial Ligand Exchange Reactions. *Chemistry of Materials*. 2000-11-01, vol. 12, no. 11, p. 3316–3320. DOI: 10.1021/cm0003875.
- ⁵¹ BOURLINOS, A. B. et al. Surface Modification of Ultrafine Magnetic Iron Oxide Particles. *Chemistry of Materials*. 2002-08-01, vol. 14, no. 8, p. 3226–3228. DOI: 10.1021/cm020404l.
- ⁵² XU, C. et al. Dopamine as A Robust Anchor to Immobilize Functional Molecules on the Iron Oxide Shell of Magnetic Nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*. 2004-08-01, vol. 126, no. 32, p. 9938–9939. DOI: 10.1021/ja0464802.
- ⁵³ SHULTZ, M. D. et al. Reactive Nature of Dopamine as a Surface Functionalization Agent in Iron Oxide Nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*. 2007-03-01, vol. 129, no. 9, p. 2482–2487. DOI: 10.1021/ja0651963.
- ⁵⁴ GUERRERO-MARTÍNEZ, A.; PÉREZ-JUSTE, J.; LIZ-MARZÁN, L. M. Recent Progress on Silica Coating of Nanoparticles and Related Nanomaterials. *Advanced Materials*. 2010, vol. 22, no. 11, p. 1182–1195. DOI: 10.1002/adma.200901263.
- ⁵⁵ HERRMANN, I. K. et al. Synthesis and Covalent Surface Functionalization of Nonoxidic Iron Core–Shell Nanomagnets. *Chemistry of Materials*. 2009-07-28, vol. 21, no. 14, p. 3275–3281. DOI: 10.1021/cm900785u.

-
- ⁵⁶ SANTRA, S. et al. Synthesis and Characterization of Silica-Coated Iron Oxide Nanoparticles in Microemulsion: The Effect of Nonionic Surfactants. *Langmuir*. 2001-05-01, vol. 17, no. 10, p. 2900–2906. DOI: 10.1021/la0008636.
- ⁵⁷ BURNS, A.; OW, H.; WIESNER, U. Fluorescent core-shell silica nanoparticles: towards “Lab on a Particle” architectures for nanobiotechnology. *Chemical Society Reviews*. 2006-10-23, vol. 35, no. 11, p. 1028–1042. DOI: 10.1039/B600562B.
- ⁵⁸ SCOTT, J. H. J.; MAJETICH, S. A. Morphology, structure, and growth of nanoparticles produced in a carbon arc. *Physical Review B*. 1995-11-01, vol. 52, no. 17, p. 12564–12571. DOI: 10.1103/PhysRevB.52.12564.
- ⁵⁹ NIKITENKO, S. I. et al. Synthesis of Highly Magnetic, Air-Stable Iron-Iron Carbide Nanocrystalline Particles by Using Power Ultrasound. *Angewandte Chemie International Edition*. 2001, vol. 40, no. 23, p. 4447–4449. DOI: 10.1002/1521-3773(20011203)40:23<4447::AID-ANIE4447>3.0.CO;2-J.
- ⁶⁰ GENG, J.; JEFFERSON, D. A.; JOHNSON, B. F. G. Direct conversion of iron stearate into magnetic Fe and Fe₃C nanocrystals encapsulated in polyhedral graphite cages. *Chemical Communications*. 2004-10-28, no. 21, p. 2442–2443. DOI: 10.1039/B406227B.
- ⁶¹ TEJA, A. S.; KOH, P.-Y. Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*. 2009-03, vol. 55, no. 1–2, p. 22–45. DOI: 10.1016/j.pcrysgrow.2008.08.003.
- ⁶² FARAJI, M.; YAMINI, Y.; REZAEI, M. Magnetic nanoparticles: Synthesis, stabilization, functionalization, characterization, and applications. *Journal of the Iranian Chemical Society*. 2010-03-01, vol. 7, no. 1, p. 1–37. DOI: 10.1007/BF03245856.
- ⁶³ BERRY, C. C.; CURTIS, A. S. G. Functionalisation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2003-07-07, vol. 36, no. 13, p. R198. DOI: 10.1088/0022-3727/36/13/203.
- ⁶⁴ ZARGAR, B.; PARHAM, H.; HATAMIE, A. Fast removal and recovery of amaranth by modified iron oxide magnetic nanoparticles. *Chemosphere*. 2009-07, vol. 76, no. 4, p. 554–557. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2009.02.065.
- ⁶⁵ MA, Z.; GUAN, Y.; LIU, H. Superparamagnetic silica nanoparticles with immobilized metal affinity ligands for protein adsorption. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2006-06, vol. 301, no. 2, p. 469–477. DOI: 10.1016/j.jmmm.2005.07.027.
- ⁶⁶ BADRUDDOZA, A. Z. M. et al. β -Cyclodextrin conjugated magnetic, fluorescent silica core-shell nanoparticles for biomedical applications. *Carbohydrate Polymers*. 2013-06-05, vol. 95, no. 1, p. 449–457. DOI: 10.1016/j.carbpol.2013.02.046.
- ⁶⁷ CHEN, F. H.; GAO, Q.; NI, J. Z. The grafting and release behavior of doxorubicin from Fe₃O₄@SiO₂ core-shell structure nanoparticles via an acid cleaving amide bond: the potential for magnetic targeting drug delivery. *Nanotechnology*. 2008-04-23, vol. 19, no. 16, p. 165103. DOI: 10.1088/0957-4484/19/16/165103.
- ⁶⁸ LIEN, Y.-H.; WU, T.-M. Preparation and characterization of thermosensitive polymers grafted onto silica-coated iron oxide nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2008-10-15, vol. 326, no. 2, p. 517–521. DOI: 10.1016/j.jcis.2008.06.020.
- ⁶⁹ YOUNG SOO KANG, S. R. Synthesis and Characterization of Nanometer-Size Fe₃O₄ and γ -Fe₂O₃ Particles. *Chemistry of Materials - CHEM MATER*. 1996, vol. 8, no. 9, p. 2209–2211. DOI: 10.1021/cm960157j.
- ⁷⁰ SANTRA, S. et al. Synthesis and Characterization of Silica-Coated Iron Oxide Nanoparticles in Microemulsion: The Effect of Nonionic Surfactants. *Langmuir*. 2001-05-01, vol. 17, no. 10, p. 2900–2906. DOI: 10.1021/la0008636.